

1918.

GENERAL LIBRARY
DEC 25 1918
UNIV. OF MICH.

No. 13. 45

ANNALEN DER PHYSIK.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

F. A. C. GREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF, G. U. E. WIEDEMANN, P. DRUDE.

VIERTE FOLGE.

Band 56. Heft 5.

DER GANZEN REIHE 361. BANDES 5. HEFT.

KURATORIUM:

M. PLANCK, G. QUINCKE

W. C. RÖNTGEN, W. VOIGT, E. WARBURG.

UNTER MITWIRKUNG

DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

HERAUSGEGEBEN VON

W. WIEN UND M. PLANCK.



LEIPZIG.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIIUS BARTH.

DÖRRIENSTRASSE 16.



Bestellungen auf die „Annalen“ werden von allen Buchhandlungen, von den Postämtern und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Preis für den in 24 Heften (= 3 Bänden) ausgegebenen Jahrgang 54 M.
Ausgegeben am 29. August 1918.

Inhalt.

	Seite
1. O. Lehmann. Zur Hydrodynamik schleimig-kristallinischer Flüssigkeiten	321
2. Gerhard C. Schmidt. Über die Elektrizitätsleitung von Salzdämpfen. (Dritte Abhandlung.)	341
3. O. Hardtke. Über die Bedingungen für die Emission der Spektren des Stickstoffs	363
4. O. Hardtke. Ionisierung verschiedener Elemente und Auftreten ihrer Lichtemission in der positiven Schicht	383
5. G. Borelius. Prüfung der Thomsonschen Theorie der Thermoelektrizität durch Messungen an Peltierwärme, Thermokraft und Thomsonwärme, die letzteren nach einer neuen Methode . . .	388

Die Redaktion der Annalen wird von den umseitig genannten Herren besorgt. Den geschäftlichen Teil hat Herr **Geh. Hofrat Prof. W. Wien** übernommen, an den auch Manuskripte zu senden sind. Seine Adresse ist: **Würzburg, Pleiherring 8.**

Es wird gebeten, die Manuskripte **druckfertig** einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 **Sonderabdrücke** jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung des ersten Korrekturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Anderweitiger **Abdruck** der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Die **Zeichnungen** sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuzichnen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

Zitate sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuskriptes (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortschritten der Physik“ üblichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl aufzuführen.



an
au
sei
fo
fol
de
gil
du
ab
be
an
se
in

kn
w
F
u
ke
sa
de
in
fi
ke
m
—

W

T

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 56.

1. Zur Hydrodynamik schleimig-kristallinischer Flüssigkeiten; von O. Lehmann.

Denkt man sich einen kleinen Teil einer gewöhnlichen amorphen, in Strömung befindlichen Flüssigkeit etwa durch auffallende Färbung oder einen trübenden Niederschlag in seiner Abgrenzung gegen die übrige Masse erkennbar gemacht, so wird dessen Form immer dieselbe bleiben, soweit das Stromfeld homogen ist; sie wird sich aber fortdauernd ändern in der Nähe von Quellen oder Senken sowie von Wirbeln. Gleiches gilt, wenn man diesen umgrenzten Flüssigkeitsteil ersetzt durch eine chemisch anders beschaffene Flüssigkeit, welche aber gleiches spezifisches Gewicht und gleiche innere Reibung besitzt wie die umgebende, vorausgesetzt, daß sie ebenfalls amorph ist. Die Formänderungen werden genau dieselben sein wie im ersten Fall, da nur die genannten Konstanten in die hydrodynamischen Gleichungen eingehen.

Anfänglich war ich der Meinung, auch für schleimig-kristallinische Flüssigkeiten könne noch gleiches angenommen werden, auch solche flüssigen Kristalle strömten unter solcher Formänderung mit der umgebenden Flüssigkeit, als ob sie nur mit Polarisationsfähigkeit ausgestattete Teile dieser Flüssigkeit selbst wären.¹⁾ Genauere Beobachtungen z. B. beim Einsaugen in eine Kapillare²⁾ ergaben aber, daß die Anisotropie der inneren Reibung und deren Änderung durch die Strömung (die erzwungene Homöotropie³⁾ von wesentlichem Einfluß sind, die Hydrodynamik schleimig-kristallinischer Flüssigkeiten von derjenigen amorpher somit erheblich abweichen muß.⁴⁾

1) O. Lehmann, Zeitschr. f. physik. Chem. 4. p. 472. 1889.

2) Derselbe, Die Lehre von den flüssigen Kristallen. p. 333. Anm. 2. Wiesbaden 1918.

3) Vgl. l. c. p. 337 u. Physik. Zeitschr. 19. p. 73 § 16. 1918.

4) Vgl. auch Ph. Forehheimer, Hydraulik. p. 1 u. 24. Leipzig, Teubner 1914.

Das wasserärmere Hydrat von H. Sandqvists 10-Bromphenantren-3-oder-6-sulfosäure¹⁾, welches ich anfänglich zu den schleimig-flüssigen Kristallen rechnete, das aber in Wirklichkeit den zähflüssigen zuzuzählen ist, die stetige Übergänge zu den plastischen festen Kristallen²⁾ bilden, erinnert in seinem Verhalten beim Strömen teils an das Verhalten der schleimig-flüssigen Kristalle, teils an das der plastisch-festen.

In allen Fällen weckt der deformierende ungleichmäßige hydrodynamische Druck der umgebenden Flüssigkeit in dem deformierten Kristall zunächst elastische Gegenspannung; doch tritt sofort völlige Relaxation ein.



Fig. 1.

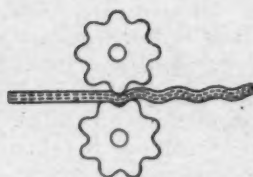


Fig. 2.

Würde man z. B. einen plastischen Kristall von der Form eines quadratischen Prismas um seine Achse verdrillen (Fig. 1), so würde nur momentan Torsionselastizität auftreten, und die aufgezwungene verdrillte Form würde nach Beseitigung der tordierenden Kraft nicht wieder verschwinden. Würde man ein solches Prisma zwischen zwei zahnradartigen Walzen durchgehen lassen (Fig. 2), so würde es ebenfalls die

aufgezwungene Wellenform dauernd behalten, und, wenn es ursprünglich zwischen gekreuzten Nicols Auslöschungen parallel und quer zur Längsrichtung zeigte, alsdann wellenförmige Orientierung derselben aufweisen, wie sie in der Figur durch die den Kanten parallel laufenden gestrichelten Wellenlinien angedeutet ist, vorausgesetzt, daß nicht auch Homöotropie I. und II. Art (l. c. Anm. 2) auftreten.

Bei den zäh- und schleimig-flüssigen Kristallen läßt sich letztere Voraussetzung nicht machen, da besonders die erzwungene Homöotropie I. Art in besonders auffälliger Weise sich geltend macht und erhebliche Komplikationen bedingt. Sie besteht darin, daß sich die Moleküle bei der Verschiebung ähnlich verhalten wie die Lenkrollen einer Rollkarre, welche sich

1) K. Sandqvist, Kolloidzeitschr. 19. p. 113. 1916; O. Lehmann, Ann. d. Phys. 55. p. 81. 1918.

2) O. Lehmann, Ann. d. Phys. 50. p 576 u. 599. 1916.

in die Richtung des geringsten Widerstandes einstellen, nämlich so, daß ihre Drehachse quer zur Gleitrichtung wird. Zum genaueren Studium könnte man eine Schicht der zu untersuchenden kristallinischen Flüssigkeit auf Quecksilber schwimmen lassen, wie ich es bei Beobachtung wirbelartiger Strömungen früher getan habe¹⁾, um so die störende Reibung

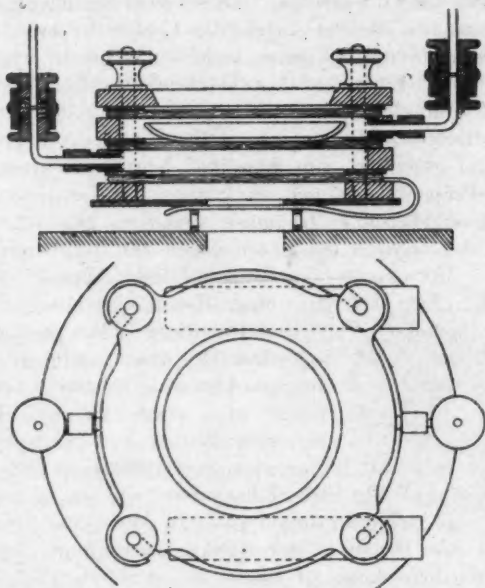


Fig. 3.

auf der Bodenfläche auf ein Mindestmaß zu verringern. Für mikroskopische Beobachtung konstruierte ich den in Fig. 3 dargestellten Apparat, der sich auch zu anderen Versuchen über Deformation flüssiger Kristalle eignet und zum Unterschiede von dem früher angegebenen Reibungsdeformatorium²⁾ als *Strömungsdeformatorium* bezeichnet werden könnte.

1) O. Lehmann, *Flüssige Kristalle* p. 91. 1904. J. Frick u. O. Lehmann, *Physik. Technik I* (2) p. 757 Fig. 2261; II (2) p. 1315. 1909.

2) O. Lehmann, *Ann. d. Phys.* 48. p. 734. 1915.

Der Objektträger ist eine kreisrunde Glasscheibe von 65 mm, welche in der Mitte fein durchbohrt ist. Als Deckglas dient ein flaches Uhrglas von 47 mm Durchmesser mit der konvexen Seite aufgesetzt. Sowohl über wie unter dem Objektträger ist eine Luftkammer hergestellt durch einen anliegenden Messingring mit aufgelegter Glasplatte von gleicher Größe wie der Objektträger. Diese werden angepreßt durch vier Schrauben, welche durch die Ösen von zwei Messingringen geführt sind, zwischen welche das ganze System eingeklemmt ist. Zwischen je zwei Berührungsflächen sind zur Dichtung und gleichmäßigen Druckverteilung doppelte Ringe aus paraffiniertem Papier gelegt. Die Ösen des oberen Preßringes sind geschlitzt, um denselben leicht abnehmen und so zu dem Präparat gelangen zu können. Der untere Preßring ist mit zwei federnden Klemmen versehen, welche beim Aufschieben des Ganzen von unten gegen den drehbaren Objektisch des Mikroskops drücken und den Apparat genügend festhalten, ohne das Hin- und Herschieben und Entfernen desselben erheblich zu beeinträchtigen. Die beiden Luftkammern sind durch eingeschraubte Ansatzröhrchen und mit diesen verbundene Stoßbüchsenklemmen mittels 3 mm weiter biegsamer Kupferröhrchen¹⁾ mit einer kleinen Handluftpumpe ohne Ventile aber mit Hähnen verbunden oder mittels des Druckveränderungsapparates, bestehend aus Druck- und Saugwindkesseln und Hahnsystem, wie ich es früher zur Messung von Dampftensionen benutzte.²⁾

Wird der Druck in der oberen Luftkammer erhöht, in der unteren erniedrigt, so strömt das Präparat, falls es eine amorphe Flüssigkeit ist, naturgemäß radial vom Umfange des Deckglases gegen die Mitte zu. Bei umgekehrter Druckverteilung wird auch die Strömungsrichtung die umgekehrte. Durch fortgesetzte Hin- und Herbewegung des Pumpenkolbens oder entsprechende Betätigung der Hähne kann man somit das Präparat in beständig oszillierender Strömung gegen die Mitte hin und zurück erhalten und den Verlauf der Strö-

1) Wie sie Louis Runge, Mannheim, Augartenstr. 55, für Gasstoffglühlichtleitungen liefert.

2) O. Lehmann, Zeitschr. f. Instrumentenk. 2. p. 77. 1882; Molekularphysik 2. p. 144. 1905; J. Frick u. O. Lehmann, Physik Technik I (2) p. 1078. Fig. 2910. 1905.

mungslinien und die Gestaltänderung einzelner (etwa durch verschiedene Lage der Auslöschungsrichtungen unterschiedener) Partien sowie deren Strukturänderung beobachten.

Störend ist freilich die Reibung an den begrenzenden Glasflächen, welche bei dem oben erwähnten makroskopischen Apparate dadurch unmerklich gemacht war, daß als untere Begrenzungsfläche Quecksilber, als obere Luft diente. Man wird indes bei den in Betracht kommenden mikroskopisch kleinen Flächen und sehr dünnen Schichten annehmen können, daß sie überall gleichmäßig ist und die Strömung nur insoweit beeinflußt, als ein entsprechend höherer Druck aufgewendet werden muß, um die gleiche Strömungsgeschwindigkeit wie ohne äußere Reibung zu erzielen.

H. Sandqvists zähflüssig-kristallinisches wasserärmeres Hydrat der 10-Bromphenanthren-3- oder -6-sulfosäure zwischen die beiden Glasplatten gebracht, zeigt zunächst entsprechend seiner Fächer- und Zwillingstruktur¹⁾ gleichmäßige Aggregatpolarisation. Sobald man aber den Druck wirken läßt, tritt da und dort wesentliche Verminderung der inneren Reibung infolge von erzwungener Homöotropie ein und man sieht, wie Fig. 4 andeutet, annähernd aber nicht vollständig radial verlaufende Adern auftreten, welche sich optisch wie die „öligen Streifen“ verhalten, d. h. Auslöschungen längs ihrer Richtung und quer dazu zeigen und die ruhenden Gebiete mit Aggregatpolarisation (in Fig. 2 durch Punktierung wiedergegeben) umfließen, ähnlich wie die Verzweigungen eines Flusses die dazwischen befindlichen Inseln. Jede Ader besteht aus mehr oder minder zahlreichen parallel verlaufenden Stromfäden, deren Geschwindigkeit eine erheblich verschiedene sein kann, obschon sie sich in ihrem ganzen Verlaufe unmittelbar berühren. Bei gewöhnlichen amorphen Flüssigkeiten treten solche Unstetigkeiten der Geschwindigkeitsverteilung nicht auf, weder die ruhenden Inseln noch die verschieden rasch bewegten nebeneinander verlaufenden Stromfäden. Leider ist es nicht möglich, die Formänderung einzelner in einer iso-

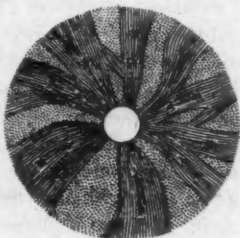


Fig. 4.

1) O. Lehmann, Ann. d. Phys. 55. p. 83. 1918.

tropen Flüssigkeit schwebender Kristalle der genannten Substanz während der Strömung zu verfolgen, da sie sich nicht genügend groß und homogen ausbilden. Ebensowenig war dies bisher bei einer anderen zähflüssig-kristallinen Substanz möglich, da Ammoniumnitrat und Jodsilber regulär kristallisieren, also keine optische Untersuchung zulassen und saures Ammoniumoleat ebenfalls zu unvollkommen kristallisiert.

Von den weichen festen und den zähflüssigen Kristallen unterscheiden sich nun die schleimig- und tropfbar-flüssigen sehr wesentlich dadurch, daß die molekulare Richtkraft bei Störung Gleichrichtung der Moleküle (*spontane Homöotropie*) erstrebt, welche schon durch optische Anisotropie zum Ausdruck kommt, sodann aber durch Anisotropie der Expansivkraft, welche vermutlich die Ursache der „Gestaltungskraft“ ist, die sich bei den zähflüssigen Kristallen nicht zeigt. Ein durch Zerreißen gebildeter Fetzen eines zähflüssigen Kristalls in indifferenter Flüssigkeit schwebend, nimmt nicht wie ein solcher eines schleimig-flüssigen von selbst normale Gestalt an. Auf die schleimig-flüssigen Kristalle wirken ferner nicht nur die eigenen, sondern auch fremde Richtkräfte ein, weshalb sie, z. B. mit Glas in Berührung kommend, sich an dieses *anschieben*, derart, daß ihre Längsachse oder *optische Achse senkrecht zum Glase wird*. Auch die Oberflächenspannung allein kann hier deformierend wirken, während sie bei den zähflüssigen Kristallen, welche in Berührung kommend nicht zusammenfließen wie die schleimig-flüssigen, kaum in Betracht kommt.

Schon bei diesem Zusammenfließen der schleimig-flüssigen Kristalle macht sich ihre Anisotropie in auffälliger Weise geltend, und zwar so, daß man nicht einfach von einer Anisotropie der inneren Reibung sprechen kann. Fließen ein rot- und ein grügefärbter Öltropfen zusammen, sei es freischwebend oder linsenförmig auf Wasser ausgebreitet, so bilden sie nach dem Zusammenfließen einen gleichgestalteten kugel- bzw. linsenförmigen Tropfen, in welchem ihre Grenze, solange sie nicht durch Diffusion verwischt ist, deutlich erkannt werden kann (Fig. 5 a, b). Gleiches würde für gleichgeformte schleimig-flüssige Kristalle gelten, falls die Schraffierung der Figur die Richtung der blättchenförmigen Mole-

küle bedeutet; denn nach den gemachten Beobachtungen¹⁾ können sich diese leicht parallel ihrer Fläche aneinander verschieben. Wäre aber die Orientierung der flüssigen Kristalle die in Fig. 6 a, b angedeutete, so wäre das Zusammenfließen fast unmöglich. Das Gebilde bliebe eine Doppelkugel; denn das Einfließen des kleinen Tropfens in den großen würde eine Verschiebung der Blättchen senkrecht zu ihrer Breitseite erfordern, welche viel schwieriger erfolgt und zunächst zu einer *doppeltkonischen Strukturstörung* Anlaß gibt, indem die

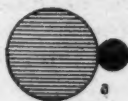


Fig. 5.



Fig. 6.



Moleküle versuchen, in Parallelstellung zu kommen. Man kann diese Struktur auch als *Fächerstruktur* analog der bei zähflüssigen Kristallen zu beobachtenden auffassen, insofern die Molekülachsen (optischen Achsen) sich fächerförmig um die Punkte des Berührungskreises der beiden Kugeln ordnen.²⁾

Die molekulare Richtkraft, welche spontane Homöotropie anstrebt, sucht wohl eine solche konische Störung zu beseitigen, indem sie den Radius des Ringes verkleinert.³⁾ Dadurch würde aber neuer Anlaß zur Bildung einer konischen Störung gegeben; die Beseitigung wird deshalb nicht erreicht. Die doppelkonische Störung erscheint als eine *stabile Molekularanordnung*, welche trotz der thermischen Bewegung der Moleküle erhalten bleibt und weitere Parallelrichtung und somit weiteres Zusammenfließen der beiden Kristalle trotz der Wirkung der Oberflächenspannung hindert. Es bildet sich eine Art Gleichgewicht zwischen letzterer und der wohl auf Anisotropie der Expansivkraft beruhenden, entgegengesetzt wirkenden Kraft aus, welchem die Doppelkugel ihre Form verdankt, deren Ursache man auch als „Gestaltungskraft“ bezeichnen kann.

In Wirklichkeit sind die schleimig-flüssigen Kristalle nicht kugelförmig und dementsprechend die Erscheinungen des Zusammenfließens komplizierter, falls die Verschiebung nicht

1) O. Lehmann, Physik. Zeitschr. 14. p. 1133, Fig. 3a u. b. 1913.

2) Derselbe, Sitzungsber. d. Heidelb. Akad. 1911. Nr. 22, Taf. 4, Fig. 24.

3) Derselbe, Ann. d. Phys. 48. p. 741 Anm. 1, p. 763, 764. 1915.

in der Ebene der Molekülblättchen stattfindet. Es ergeben sich die wiederholt beschriebenen puppenförmigen Gebilde mit mehr oder weniger konischen Störungen.¹⁾ Meine frühere Annahme, das Auftreten konischer Störungen sei durch hemimorphe Gestalt der Moleküle bedingt²⁾, scheint sich indes nicht zu bestätigen. Es genügt anscheinend eine Strömung, welche die Moleküle erheblich aus der parallelen Stellung entfernt.

Genauere Beobachtungen hierüber lassen sich mittels des früher beschriebenen Kapillarrotators³⁾ ausführen, wenn man das freie, mit Griff versehene Ende des Messingröhrchens, in welches die Glaskapillare eingeführt ist, mit einer Verstärkung versieht, über welche sich ein sehr dünner, aber widerstandsfähiger Gummischlauch ziehen läßt, dessen anderes Ende mit einer kleinen Handluftpumpe⁴⁾ mit Hähnen (ohne Ventile) in Verbindung steht. Als Präparat kann man z. B. Ammoniumoleathydrat oder Lecithinhydrat verwenden. Letzteres ist vorzuziehen, weil es sich nicht durch Einwirkung der Kohlensäure der Luft verändert. Als Lösungsmittel dient verdünnter Alkohol. Die lichte Weite der Glaskapillare betrug bei meinen Versuchen 0,11 mm. Man verrührt Lecithin mittels eines Hornspatels mit soviel verdünntem Alkohol, daß einzelne Brocken ungelöst bleiben, führt dann die Kapillare ein, legt das Deckglas auf, erwärmt, bis sich die Brocken fast ganz gelöst haben, bewirkt durch Verschieben des Deckglases des Pumpenkolbens gleichmäßige Konzentrationsverteilung der Lö-

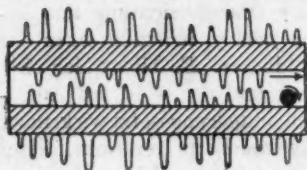


Fig. 7.

der inneren wie an der äußeren Wandung der Kapillare senkrecht zu deren Oberfläche an (Fig. 7), weil die Adsorptions-

1) O. Lehmann, Ann. d. Phys. 35. p. 211. 1911.

2) Derselbe, Ann. d. Phys. 48. p. 740. 1915.

3) l. c. p. 734 Fig. 3.

4) Ich benutze eine solche, wie sie von Duboscq zur Demonstration der Wirkungsweise der magischen Spiegel hergestellt wird.

kraft des Glases die Molekülblättchen nötigt, sich der Glasfläche anzuschmiegen.¹⁾ Die auf der äußeren Fläche angesetzten Kriställchen, welche die Beobachtung stören, beseitigt man durch Zugabe von etwas Alkohol und bringt sodann die Flüssigkeit in der Kapillare durch Hin- und Herschieben des Pumpenkolbens in Strömung. Ein loses Partikelchen kommt dabei, wie in Fig. 7 rechts angedeutet ist, falls die Strömung von links nach rechts stattfindet und dasselbe der unteren Wand näher ist, im Sinne des Uhrzeigers in Rotation. Die Strömungsgeschwindigkeit ist also infolge der Reibung — wie zu erwarten — in der Achse der Röhre größer als an der Wandung. Die am Glase haftenden flüssigen Kriställchen bewegen sich an ihrer Ansatzfläche natürlich gar nicht; das andere Ende verschiebt sich aber um so stärker, je länger sie sind.

Bei kurzen, dicken Kriställchen und geringer Strömungsgeschwindigkeit ändern sich die Auslöschungsrichtungen zwischen gekreuzten Nicols (parallel und senkrecht zur Glasfläche) nicht; es findet somit einfach eine Parallelverschiebung der Molekülblättchen in der Richtung der Strömung statt, wie sich aus ihrer Eigenschaft, mit den Flächen leicht aneinander zu gleiten, da die Strömung in gleicher Richtung erfolgt, von selbst ergibt (Fig. 8 a u. b).



Fig. 8.



Fig. 9.

Bei größerer Strömungsgeschwindigkeit macht sich das in Fig. 7 rechts angedeutete Rotationsbestreben beim oberen Teil des Kriställchens geltend, so daß die parallele Lage der Molekülblättchen nicht erhalten bleibt, sondern eine Art Fächerstruktur entsteht, während sich die Kuppe nach rechts überwölbt, wie in Fig. 9 a u. b dargestellt ist. Die Entstehung der Fächerstruktur ist also auch hier unabhängig von hemimorpher Beschaffenheit der Moleküle; sie ist vielmehr

1) O. Lehmann, *Physik. Zeitschr.* 19. p. 73. § 8. Fig. 9. 1918; Die Lehre von den flüssigen Kristallen p. 299. § 11. Fig. 42. 1918.

lediglich die Folge der leichten Verschiebbarkeit der Molekülblättchen parallel ihrer Fläche und des durch die Abnahme der Strömungsgeschwindigkeit von der Achse gegen die Wandung der Röhre bedingten Rotationsbestrebens.

Bilden sich derartige dicke, flüssige Kristalle an gegenüberliegenden Stellen der Rohrwandung, so fließen sie zu einer kurzen Flüssigkeitssäule zusammen, welche an beiden Enden entsprechend dem kapillaren Randwinkel und dem Durchmesser der Kapillare von fast halbkugelförmigen (etwas flacheren) Menisken begrenzt ist. Entsprechend der radialen Lage der optischen Achsen zeigt dieselbe zwischen gekreuzten Nicols, wenn die Rohrachse unter 45° gegen die Nicoldiagonalen gerichtet ist, in der Mitte einen schwarzen Streifen und zu beiden Seiten desselben die Interferenzfarben I. Ordnung bis Rot oder Violett und dann entsprechend der abnehmenden



Fig. 10.

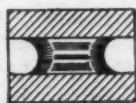


Fig. 11.

Dicke gegen die Wandung hin wieder Rot, Gelb und Grau I. Ordnung (Fig. 10a). Erzeugt man durch Verschiebung des Pumpenkolbens Strömung in der Richtung links-rechts, so vertieft sich zunächst der linke Meniskus, während der rechte sich abflacht, ohne daß eine Änderung der Interferenzfarben eintritt, und bei anhaltendem schwachen Drucke kann die Flüssigkeitssäule in dieser Form ohne Strukturänderung in der Röhre weiterwandern. Bei stärkerem Drucke tritt aber an dem Meniskus rechts eine Vorwölbung ein (Fig. 10b), in welcher die Struktur schließlich in Fächerstruktur übergeht (Fig. 10c), wenn sich Rotation infolge der größeren Geschwindigkeit in der Achse einstellt. Die Bildung der Fächerstruktur wird begünstigt durch Anschmiegung der Moleküle an die Grenzfläche gegen Luft, die bei nicht völliger Homogenität der Masse auch schon im Ruhezustande sich an den Menisken in Form einer zu derselben senkrechten Streifung (Fig. 11) geltend macht. Vermutlich ist am Rande der Menisken, dem Kräfteparallelogramm entsprechend, die Streifung mehr normal

zum Glase gerichtet; doch läßt sich dies nicht direkt beobachten, da die Randschicht zu dünn ist.

Würde man in die Kapillare einen konaxialen Glasstab einführen, so würde dadurch die radiale Anordnung der optischen Achsen natürlich nicht gestört, da sich die Moleküle in gleicher Weise an die Oberfläche des Glasstabes anschmiegen. In der Richtung der Rohrachse gesehen, müßte sich also ein schwarzes Kreuz wie bei Fig. 12 zeigen. Läßt man den Glasstab um seine Achse rotieren, so wird wegen der leichten Verschiebbarkeit der Molekülblättchen längs ihrer Fläche ebenfalls keine Änderung eintreten. Ist die flüssig-kristallinische Schicht sehr dünn, so hat man dann den Fall einer sich in ihrem Lager drehenden Achse mit flüssig-kristallinischem Schmiermittel. Letzteres nimmt also von selbst solche Struktur an, daß der Reibungswiderstand den kleinstmöglichen Wert erhält. Die Schmier-schicht stellt einen homogenen flüssigen Kristall dar von gleicher Struktur, wie sie hohlen Myelinformen zukommt.



Fig. 12.

Aus den Versuchen von A. Kundt¹⁾ u. a., welche auch bei nichtkristallinen Schmiermitteln optische Erscheinungen wie bei Fig. 13 beobachteten, und andere Beobachtungen über sog. akzidentelle Doppelbrechung²⁾, kann man wohl schließen, daß auch in amorphen Schmiermitteln sich einzeln anisotrope, etwa blättchenförmige Moleküle vorfinden, welche durch die Rotation in die Richtung geringsten Widerstandes gebracht werden, d. h. in Parallelstellung zu den Reibungsflächen. Auch für den Durchfluß durch Kapillaren wird gleiches gelten, solange die Strömungsgeschwindigkeit gering ist.

Wäre es möglich, bei dem Strömungsdeformatorium Fig. 1 die Öffnung in der Mitte des Objektträgers hinreichend klein zu machen, so müßte bei Verwendung von Lecithin als strömender Masse die Molekularanordnung in derselben die gleiche sein wie in der Kapillare, zwischen Objektträger und Deckglas die einer ebenen homogenen angeschmiegtten Schicht

1) A. Kundt, Wied. Ann. 13. p. 129. 1881; G. de Metz, Scientia Nr. 26. Paris 1906.

2) H. Ambronn, Wied. Ann. 34. p. 340. 1890; Ber. d. D. Bot. Ges. 6. p. 226. 1888; 7. p. 103. 1899; Kgl. Sächs. Ges. d. Wiss. 7. Dez. 1896; H. Ambronn, Diss. Jena 1914.

und zwischen beiden die einer einfachen konischen Störung wie die Figg. 13 u. 14 andeuten. Von oben gesehen müßte sich also in der Öffnung zwischen gekreuzten Nicols ein schwarzes Kreuz wie bei Sphärokristallen oder bei anderen einfachen konischen Störungen zeigen. Die Beobachtungen, die natürlich bei der Schwierigkeit, eine so kleine Öffnung zu erhalten, nur unvollkommen sein können, scheinen dies zu bestätigen. Auch in diesem Falle bildet sich also eine konische Störung ohne hemimorphe Beschaffenheit der Moleküle und bleibt trotz der thermischen Bewegung auch nach Aufhören der Strömung dauernd bestehen.

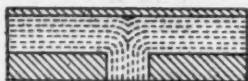


Fig. 13.



Fig. 14.

Wird die flüssig-kristallinische Säule (Fig. 10) mit größerem Drucke durch die Kapillare getrieben, so wird sich nicht nur an der Oberfläche, wie bei Fig. 10c, ein Rotationsbestreben geltend machen, sondern auch im Innern; die Säule wird die Tendenz zeigen, in Wirbelringe zu zerfallen, was bei gewöhnlichen Flüssigkeiten als *Turbulenzströmung* bezeichnet wird. Bei den kristallinen Flüssigkeiten kommt aber nach dem über erzwungene Homöotropie Gesagten noch hinzu, daß mit zunehmender Geschwindigkeitsdifferenz zwischen Achse und Wandung der geringste Widerstand nicht mehr bei Parallelverschiebung der Molekülblättchen auftritt, sondern dann, wenn sich diese wie Lenkrollen so einstellen, daß ihre Achse quer zur Verschiebungsrichtung wird. Möglicherweise findet auch bei gewöhnlichen Flüssigkeiten Ähnliches statt, so daß vielleicht darin der Grund des Übergangs der *Poiseuille'schen Strömung* in die *Turbulenzströmung* zu suchen wäre.

Die Störung der parallelen Anordnung der Molekülblättchen zeigt sich schon bei einzelnen an der Wand der Kapillare aufsitzenden Kristallen (Fig. 7), wenn dieselben größere Höhe besitzen als der in Fig. 9a u. b dargestellte. Ähnlich wie leicht biegsame Fäden werden sie in der Richtung der Strömung fast rechtwinklig umgebogen und verlängert, und die zuvor homogene Struktur geht in Fächer-

struktur über, wie die Figg. 15a u. b andeuten, von welchen a die Anordnung der Molekülblättchen, b die der optischen Achsen zeigt. Hört die Strömung auf, so richten sich die verbogenen Kristalle selbstverständlich infolge der Gestaltungskraft (nicht wegen Elastizität, die sie nicht besitzen) sofort wieder auf. Man könnte also im Zustande der Biegung von Gleichgewicht zwischen Gestaltungskraft der Kristalle und Stoßkraft der Flüssigkeit sprechen, somit schätzungsweise einen Wert für erstere erhalten.

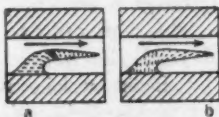


Fig. 15.

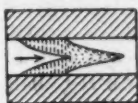


Fig. 16.

Bei zwei gegenüberstehenden, mit den Spitzen zusammengefloßenen Kristallen würde sich eine konische Störung ausbilden wie bei Fig. 14, wieder ohne hemimorphe Beschaffenheit der Moleküle und ebenso bei einer zylindrischen Flüssigkeitssäule wie bei Fig. 10c. Beim Aufhören der Strömung wird aber der Fortsatz (Fig. 16) sich zurückziehen und die konische Störung wieder verschwinden. Anders, falls die auftretenden Geschwindigkeitsunterschiede in den sich gegeneinander verschiebenden Schichten genügend groß waren, um erzwungene Homöotropie hervorzurufen. Die Achsen der Molekülblättchen müßten sich dann, wo solche auftritt, quer zur Verschiebungsrichtung, also quer zur Rohrachse stellen, was aber in diesem Falle nicht zu einer einfachen stabilen Molekularanordnung führt.

Leichter läßt sich die erzwungene Homöotropie bei Fig. 14 verfolgen. Von oben gesehen sind in der konischen Störung die Molekularblättchen in konzentrischen Kreisen angeordnet wie bei Fig. 17a. Denkt man sich nun die Masse

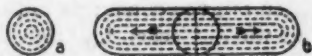


Fig. 17.

von der Mitte nach entgegengesetzten Seiten strömend und die Hälften der konischen Störung fortschiebend, und zwar so daß sich nun die Molekülachsen quer zur Verschiebungs-

richtung stellen, so ergibt sich das Schema Fig. 17b, welches nach der früheren Bezeichnungsweise¹⁾ zwei *glatte, ölige Streifen* in der angeschmiegt homogenen, halbisotropen Schicht darstellt, deren Struktur durch Fig. 14 nicht ganz richtig dargestellt wird. Tritt statt an zwei gegenüberstehenden an vier um 90° entfernten Stellen erzwungene Homöotropie ein, so bildet sich ein Stern aus vier öligen Streifen (Fig. 18).

Wie die konische Störung entstanden ist, welche zur Bildung dieser öligen Streifen Anlaß gibt, ist natürlich gleichgültig. Beim Strömen der angeschmiegtten Schicht vom Zentrum fort oder gegen dieses hin sieht man oft da und dort von selbst konische Störungen mit vertikaler Achse auftreten, bald mit oberer, bald mit unterer Basis, welche im Ruhezustande vollkommen kreisförmig zwischen gekreuzten Nicols

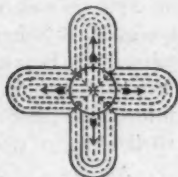


Fig. 18.

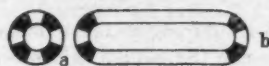


Fig. 19.

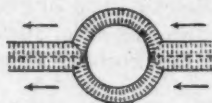


Fig. 20.

mit schwarzem Kreuz und eventuell Farbenringen versehen erscheinen und ihre Entstehung vermutlich kleinen Unreinigkeiten auf dem Glase verdanken, welche die Anschmiegung der Moleküle hindern. Kommt die Masse in Strömung, so ziehen sie sich zu langen öligen Streifen aus, deren Mitte Interferenzfarben höherer Ordnung zeigt als der Rand. Durch Anschmiegung kann auch die Mitte dunkel werden (Fig. 19a), so daß bei unter 45° geneigten Nicoldiagonalen der Anblick nach dem Ausziehen der in Fig. 19b wiedergegebene ist. Die Struktur dieser öligen Streifen entspricht natürlich wieder etwa der Fig. 14, ähnlich wie dies schon l. c. für die glatten Ränder an angeschmiegtten Schichten skizziert wurde.

In diesen öligen Streifen ist die innere Reibung geringer als in der umgebenden angeschmiegtten Masse, dementsprechend

1) O. Lehmann, Physik. Zeitschr. 17. p. 244. Figg. 1 u. 2. 1916.

die Strömungsgeschwindigkeit größer, und da auch noch die ungleichmäßige Reibung am Glase in Betracht kommt, zeigt sich ganz wie bei Fig. 4 eine starke Abweichung der öligen Streifen vom radialen Verlauf; dieselben umgeben auch hier manchmal dunkle angeschmiegte Stellen wie ein Fluß in ihn eingelagerte Inseln; die Struktur erfährt dabei aber eine Knickung¹⁾, wie Fig. 20 für das Umfließen einer Luftblase zeigt.

Beim Strömen können die öligen Streifen auch in perlschnurartig aneinandergereichte konische Störungen zerfallen, deren Achse senkrecht, schief oder auch parallel zum Glase sein kann. Bis zu gewissem Grade finden sich Ansätze zu solchen konischen Störungen immer vor. Die öligen Streifen zeigen deshalb eine Querstreifung, deren nähere Untersuchung ergibt, daß es sich um dicht aneinandergereichte konische Störungen der genannten Art handelt.

Steht die Achse der konischen Störungen, in welche die öligen Streifen zerfallen, senkrecht zum Glase, so haben sie natürlich zwischen gekreuzten Nicols ganz das Aussehen von Sphärokristallen; sie zeigen ein schwarzes Kreuz mit Farbringen, wobei sich die Farben I. Ordnung am Rande befinden, welcher keilförmig ausläuft (Fig. 21a).



Fig. 21a.



Fig. 21b.

Bei Streckung einer angeschmiegen Schicht ohne Störungen treten an deren Rande die Hälften solcher vertikalen Störungen auf (Fig. 21b), früher unter der Bezeichnung



Fig. 22.

„Perlen“ beschrieben. Bei schiefstehender Achse ist der Anblick der Störungen entsprechend unsymmetrisch, z. B. wie bei Fig. 22a. Die Figg. 22b u. c stellen dieselbe schräge konische Störung zwischen gekreuzten Nicols und in natürlichem Lichte dar; die Figg. 22d u. e eine schiefe konische

1) O. Lehmann, Die Lehre von den flüssigen Kristallen p. 336. 1918.

Störung bei zwei um 45° gegeneinander verdrehten Nicolstellungen. Bei horizontaler Achse wird die Störung zur doppelkonischen, wie in Fig. 22f für gekreuzte Nicols skizziert ist.

Solche doppelkonischen Störungen treten abwechselnd mit einfachen mit senkrechter Achse (Fig. 21a) dann auf, wenn letztere sich zum Teil gegenseitig überdecken (Fig. 23a).



Fig. 23 a.

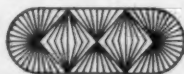


Fig. 23 d.

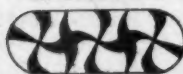


Fig. 23 b.

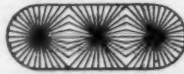


Fig. 23 e.



Fig. 23 c.

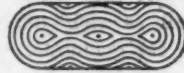


Fig. 23 f.

Bei Drehung des Präparates bleiben die durch die einfachen konischen Störungen verursachten schwarzen Kreuze natürlich stehen, die der doppelkonischen verbiegen sich dagegen, wie Fig. 23 b für eine Drehung um $22,5^\circ$ andeutet. Bei Drehung um 45° ist der Anblick der in Fig. 23 c dargestellte. Die Figg. 23 d deutet die Richtungen der optischen Achsen im Durchschnitt an, Fig. 23 e dieselben oben und unten, Fig. 23 f die der Molekularblättchen im Durchschnitt. Die Basis der halben Doppelkegel läuft in die Achsen der angrenzenden senkrechten Kegel aus, so daß die beiden Kegelarten ein System verketteter Kegel bilden.¹⁾ Der Anblick eines Streifens mit schiefen Störungen zwischen gekreuzten Nicols ist in Fig. 24 dargestellt.



Fig. 24.

Ebenso wie von einer Serie senkrechter Kegel, wenn diese am Rande der flüssigkristallinen Schicht auftreten, die eine Kegelhälfte fehlt, gilt dies auch für die verketteten. Ist der Streifen nur schmal, so werden beide Seiten symmetrisch, und die Projektionen der vertikalen Achsen der einfachen halben Kegel erscheinen als dunkle Punkte. In den Figg. 25 a, b u. c, welche den Figg. 23 a, d u. f entsprechen, sind solche abwechselnd auf der oberen und unteren Seite. Bei der Streckung

1) O. Lehmann, Physik. Zeitschr. 17. p. 244. Figg. 7 u. 18. 1916.

eines öligen Streifens oder eines flüssigen Kristalls bei heftigem Strömen in der Kapillarröhre findet also, da die Molekülblättchen senkrecht zur Gleitrichtung stehen und umgekehrt, nicht wie bei amorphen Flüssigkeiten ein Gleiten in Stromfäden parallel zur Rohrachse statt, sondern in *Wellenlinien*, wie die Pfeile von Fig. 25c andeuten, indem die Masse abwechselnd nach links und rechts um die erwähnten ausgezeichneten Punkte zu rotieren sucht. Man erhält deshalb Streifen nach Fig. 25a, wenn man z. B. durch stoßweise Bewegung des Pumpenkolbens der Säule von Lösung in der Kapillare, in welcher einzelne flüssige Kristalle schweben, plötzliche Bewegungsantriebe gibt. Ebenso wie bei Fig. 16 sucht sich dann der in der Achse gelegene Teil eines solchen Kristalls rascher zu bewegen als der näher der Wand gelegene, obschon der Kristall letztere nicht berührt; es entsteht also ganz von selbst an den Enden eine Rotationsbewegung, welche zu erzwungener Homöotropie und Ausbildung von konischen Störungen führt. Nur im einfachsten Falle haben diese aber die in Fig. 25 dargestellte Lage; im allgemeinen wird die Struktur viel verwickelter und zeigt keineswegs so große Regelmäßigkeit und Symmetrie wie die Figuren.

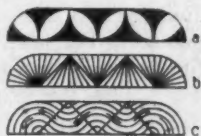


Fig. 25.

Bei ausgedehnten Flächen, wie sie bei Benutzung des Strömungsdeformatoriums in Betracht kommen (Fig. 4) reihen sich im einfachsten Falle mehrere Streifen (wie Fig. 25) parallel (oder radial), unmittelbar aneinander, so daß die

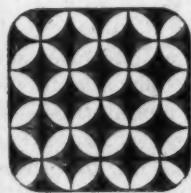


Fig. 26a.



Fig. 26b.

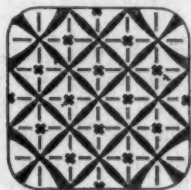


Fig. 26c.

ausgezeichneten Punkte zusammenfallen. Man erhält dann die in den Figg. 26 a, b, c, d, e, f (welche den Figg. 25a—f entsprechen), dargestellten Systeme konischer Störungen. In

die letztere Figur könnte man wieder Pfeile eintragen, welche die Stromrichtung andeuten.

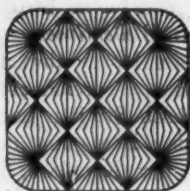


Fig. 26d.

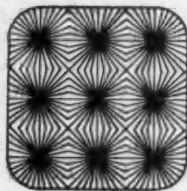


Fig. 26e.

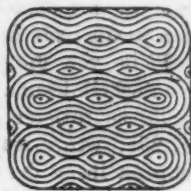


Fig. 26f.

Zur Streckung eines plastischen festen Körpers können, wie in Fig. 27 skizziert, zwei entgegengesetzt rotierende Walzwerke benutzt werden. In ähnlicher Weise wird durch die Reibung ein Auseinanderzerren der zwischen zwei entgegengesetzt rotierenden Wirbelringen in einer Flüssigkeit befindlichen Partie der letzteren, welche etwas anders gefärbt sein

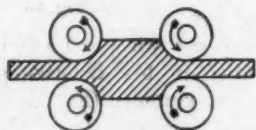


Fig. 27.

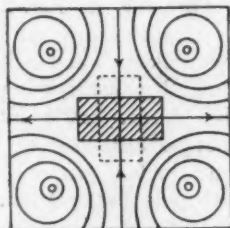


Fig. 28.

könnte (in Fig. 28 punktiert), bewirkt, so daß man ihre Gestaltänderung von der anfänglichen bis zur schraffierten Form leicht verfolgen könnte. Ersetzt man nun diese gefärbte Flüssigkeitspartie durch einen schleimig-flüssigen Kristall von gleicher mittlerer innerer Reibung, so wird er in gleicher Weise ausgereckt werden; die Stromlinien werden aber in ihm nicht glatt verlaufen wie in der amorphen Flüssigkeit, sondern wellenförmig gebogen wie bei Figg. 25c u. 26f. Einzelne dieser Linien endigen, indem sie unter scharfen Winkeln zusammentreffen. Sie sind also Stromlinien, welche der Geschwindigkeit Null entsprechen, und geben nur die Richtung

der Molekularblättchen an. Die Gebiete, in welchen solche vorkommen, sind frei von Strömung; sie verhalten sich wie linsenförmige oder spindelförmige feste, spezifisch gleich schwere Fremdkörper in der flüssig-kristallinen Masse, um welche die wirklichen wellenförmig gebogenen Stromlinien sich herumziehen. Die Strömungsgeschwindigkeit in letzteren ist um so größer, je weiter sie von den ruhenden Gebieten entfernt sind. Letztere ändern natürlich durch die Strömung fortgesetzt ihre Lage, die Zeichnung ist deshalb nur für einen bestimmten Moment gültig. Wie besonders Fig. 25c erkennen läßt, bleiben die die Achsen der konischen Störungen verbindenden stark ausgezogenen Linien gerade und drehen sich wie die Stäbe einer Nürnberger Schere.¹⁾

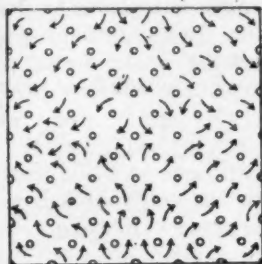


Fig. 29.

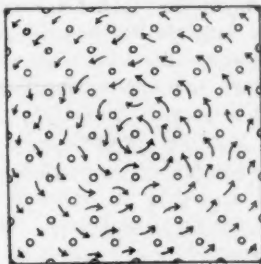


Fig. 30.

Wie groß der in der amorphen Flüssigkeit schwebend gedachte flüssige Kristall ist, bleibt für die Betrachtung natürlich gleichgültig; er könnte also auch den ganzen Raum allein ausfüllen, d. h. es könnten in einer großen flüssig-kristallinen Masse zwei entgegengesetzt rotierende Wirbelringe vorhanden sein (Fig. 29).

Läßt man einen derselben weg und läßt den Radius des noch übrigen unendlich werden, so hat man den Fall eines geraden Wirbelfadens. Die Skizze (Fig. 30) gibt dann z. B. das Bild des Strömungsverlaufes bei Torsion einer ausgedehnten ebenen flüssig-kristallinen Schicht mittels einer senkrecht

1) J. Frick u. O. Lehmann, Physik. Technik II (2) p. 1316. Fig. 2493a u. b und O. Lehmann, Die neue Welt der flüssigen Kristalle. p. 345. Figg. 211—213. 1911.

hindurchgesteckten Achse. Um die Bilder für Quellen und Senken in einer ebenen Platte zu erhalten, hätte man ähnlich die radialen Stromlinien bei amorphen Flüssigkeiten durch wellenförmige zu ersetzen.

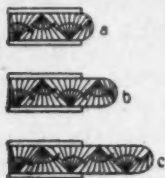


Fig. 31.

Auch beim Ausfluß aus einer Kapillare wären, wie die Figg. 31a—c andeuten, die sonst gerade verlaufenden Stromlinien durch wellenförmige zu ersetzen, entsprechend der abwechselnd nach der einen und anderen Seite erfolgenden fächerartigen Ausbreitung der optischen Achsen. Insoweit hier die Zentren der Fächer am Glase haften, bleibt die Struktur, welche sich durch das optische Verhalten kundgibt, während des Strömens natürlich erhalten. Auch außerhalb der Kapillaren sind die Änderungen gering, nur an der fortschreitenden Kuppe des Strahles sind solche auffällig infolge fortgesetzter Bildung neuer, abwechselnd nach oben und unten gerichteter Fächer.

Natürlich müßten alle diese Zeichnungen, die nur den Stromverlauf in einer Ebene darstellen, um ein völlig richtiges Bild zu erhalten, noch ergänzt werden durch Zufügung der Stromlinien in den beiderseits angrenzenden Räumen.

(Eingegangen 27. April 1918.)

2. *Über die Elektrizitätsleitung von Salzdämpfen;* *von Gerhard C. Schmidt.*

(Dritte Abhandlung.)

1. *Einleitung.* — Die nachfolgende Abhandlung schließt sich eng an die beiden vorhergehenden¹⁾ über denselben Gegenstand an. Dort war nachgewiesen, daß die Dämpfe der leichtflüchtigen Halogensalze des Cadmiums, Zinks, Ammoniums, Eisens und Aluminiums selbst bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen gute Leiter der Elektrizität sind, daß dagegen die Dämpfe der Quecksilber-, Zinn- und Antimonhalogensalze, ferner des Arsens, Jods usw. und aller untersuchten organischen Substanzen Isolatoren sind. Es zeigte sich anfangs, daß die Leitfähigkeit sich sehr stark mit der Zeit änderte; bei den meisten Salzen nahm sie mit der Zeit zuerst zu, erreichte ein Maximum, um darauf zu fallen, bis sie schließlich längere Zeit konstant blieb. In der Abb. II konnte ich aber nachweisen, daß, wenn man nur für Konstanz der Oberfläche sorgte, wodurch dann die Verdampfungsgeschwindigkeit konstant wurde, auch die Leitfähigkeit konstant wurde. Die mit der Zeit erfolgende Zunahme der Leitfähigkeit erklärte sich daraus, daß der Dampf eine gewisse Zeit bedurfte, um bis zur Sonde zu gelangen, und die darauf beobachtete Abnahme dadurch, daß infolge Kleinerwerdens der Oberfläche die Verdampfungsgeschwindigkeit abnahm; infolgedessen wurde die Dampfdichte in dem Raume, in welchem die Leitfähigkeit gemessen wurde, allmählich kleiner und damit auch die Stromstärke. Jedenfalls konnte durch eine große Anzahl von Beobachtungsreihen bewiesen werden, daß es sogar bei hohen Temperaturen bei günstigen Versuchsbedingungen gelingt, während längerer Zeit konstante Werte für die Leitfähigkeit zu erhalten.

1) G. C. Schmidt, *Ann. d. Phys.* **35**, p. 401. 1911; **41**, p. 673. 1913.
Im folgenden bezeichne ich diese Abhandlungen als Abb. I und II.

Der Zweck der vorliegenden Arbeit war, *rekapitulierbare* Werte für die Leitfähigkeit zu erhalten und ferner unter verschiedenen Bedingungen die Geschwindigkeit der Ionen zu messen, um einen Anhaltspunkt für ihre Größe zu gewinnen. Wenn auch der erste Teil meiner Arbeit, trotzdem ich die Versuchsbedingungen auf das mannigfachste geändert habe, nur zu negativen Resultaten geführt hat, so will ich trotzdem einiges daraus kurz mitteilen, weil von anderer Seite¹⁾ aus den bei zwei verschiedenen Beobachtungsreihen gewonnenen Resultaten weitgehende Schlüsse gezogen sind. Wie ich aber schon in der Abh. II betonte, sind die letzteren nur aufrecht zu erhalten, wenn vorher nachgewiesen ist, daß die Werte wirklich vergleichbar, d. h. unter gleichen Versuchsbedingungen rekapitulierbar sind.

2. *Die Versuchsanordnung.* — Die Versuchsanordnung war im wesentlichen die gleiche wie die früher benutzte. Um das folgende besser verständlich zu machen, dürfte es zweckmäßig sein, sie noch einmal zu skizzieren (Fig. 1):

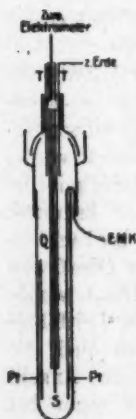


Fig. 1.

An die Wandung einer ca. 40 cm langen, 2,5 cm breiten, unten zugeschmolzenen, gut gereinigten Röhre aus schwer schmelzbarem Glas legte sich eng ein großer Platinzylinder Pt an, der durch einen dünnen Kupferdraht mit einer EMK verbunden war. Auf das obere offene Ende der Röhre wurde ein Schliff mit Quecksilberdichtung aufgekittet, dessen oberer Teil aus einem T-Stück bestand und in dem eine Sonde S aus Platin eingekittet war; diese befand sich in einem Quarzrohre Q; nur am unteren Ende war sie auf eine Länge von 1—5 cm frei. Da der Quarz gut isolierte, so behielt die Sonde stets dieselbe Länge. Dies war aus folgendem Grunde wichtig. Bei höheren Temperaturen steigt nämlich der Dampf höher in die Röhre als bei tiefen, so daß, falls die Sonde auf der ganzen Strecke frei gewesen wäre, die Strecke, welche für die Elektrizitätsleitung in Be-

1) C. Sheard, Phil. Mag. 25. p. 370. 1912; A. E. Garrett, Phil. Mag. 20. p. 573. 1910.

tracht kam, bei höheren Temperaturen eine größere gewesen wäre als bei tiefen Temperaturen.

Damit die Elektrizität nicht direkt von dem Platinzylinder zur Sonde durch das Quarzrohr übergang, befand sich zwischen beiden eine zur Erde abgeleitete Messingröhre *T*. Der Schliff wurde mit zur Erde abgeleitetem Stanniol umwickelt.

Zur Messung des Stromes diente ein Dolezaleksches Elektrometer, das öfter geeicht wurde und dessen Empfindlichkeit ca. 2000 Skt. = 1 Volt betrug.

Das Rohr wurde durch einen elektrischen Ofen erhitzt, der durch den Strom der städtischen Zentrale gespeist wurde. Die Temperatur des Ofens wurde durch ein Thermoelement bestimmt, welches mit zwei Galvanometern verbunden war; das eine, von Hartmann & Braun, gab direkt die Temperaturen an und gestattete, ca. 2° C. abzulesen, und ein zweites, empfindlicheres, von Siemens & Halske, erlaubte noch Bruchteile eines Grades zu schätzen. Geeicht wurde das Thermoelement mit Hilfe der Siedepunkte von Schwefel, Quecksilber und Wasser. Abgelesen wurde fast ausschließlich an dem empfindlichen Galvanometer; das andere diente nur zur Kontrolle. Der Druck wurde mittels eines McLeod-Manometers bestimmt. Als Kapazitäten dienten Glimmerkondensatoren, welche vorzüglich isolierten. Daß sämtliche Leitungen elektrostatisch geschützt waren, bedarf wohl kaum der Erwähnung.

Bevor eine Beobachtungsreihe angestellt wurde, wurde das Rohr mit Salpetersäure und Salzsäure gut gereinigt, darauf mit Wasser mehrere Male ausgespült, mit Alkohol und Benzol ausgewaschen und dann nach dem Trocknen zusammengesetzt. Ein Versuch mit der leeren, auf ca. 500° erhitzten Röhre überzeugte, ob alles isolierte. War nur eine Spur von Salz in dem Rohr enthalten, so begann bei verhältnismäßig niedriger Temperatur das Elektrometer den Strom anzuzeigen. War dies der Fall, so wurde das Rohr nochmals gereinigt und darauf wieder geprüft. Zeigte sich keine Leitfähigkeit, so wurde mit Hilfe eines Trichters mit langem Stiel Substanz nach unten gebracht. Zu dem Zweck entfernte man die Sonde, und nun ließ sich leicht durch den unteren Teil des Schliffes das Salz hineinführen. Nachdem das Ganze zusammengesetzt war, gab der Ausschlag des Elektrometers

eventuell nach Anhängung von Kapazitäten die Stromstärke an.

3. *Die Messungen.* — Wie in der Einleitung erwähnt, sollten Versuche ergeben, inwieweit die Zahlen für die Stromstärke rekapitulierbar waren.

Die ersten Versuche machte ich mit gepulvertem Cadmiumjodid. Das Salz wurde im Achatmörser verrieben und durch ein feines Sieb gesiebt. Dann wurde das auf seine Leitfähigkeit geprüfte Rohr am oberen Schliff geöffnet und mit Hilfe eines langen Trichters wurde das vorher getrocknete Salz nach unten gebracht. Es wurde darauf geachtet, daß der Trichter nicht an den Platinzylinder stieß und so etwas Salz dort haften blieb. Denn so wäre die Oberfläche stark vergrößert worden und hätte sich, wenn die Salzspuren schnell verdampften, stark ändern müssen. Das Rohr wurde dann noch mehrere Stunden über Phosphorpentoxyd stehen gelassen. Die erhaltenen Beziehungen zwischen Stromstärke und Zeit stellt Tab. I dar. Bei beiden Beobachtungsreihen wurde gleichviel Salz benutzt; die Sondenlänge und Stellung der Sonde war ebenfalls die gleiche.

Tabelle I.

 $T = 388^{\circ} \text{C.}$ $p = 1,97 \text{ mm}$

I. Reihe				II. Reihe			
+ 2 V.		- 2 V.		+ 2 V.		- 2 V.	
Zeit	$i \cdot 10^{-12}$	Zeit	$i \cdot 10^{-12}$	Zeit	$i \cdot 10^{-12}$	Zeit	$i \cdot 10^{-12}$
7	30,7	0	71,5	6	167	0	282
24	16,1	16	48,3	19	153	11	181
58	9,2	52	21,2	40	126	22	170
67	7,6	79	15,5	59	109	55	146
90*	5	87	13,9	72	100	67	140
110	4,5	104	12,6	84	96	77	133
120	3,4	123	10,7	95	93	91	129
127	3,5	141	9,6	112	87	106	124
149	3,1	152	9,1	139	77	125	119
156	3,0	159	8,6	148	77	143	118
163	2,9	177	8,4	156	75	152	116
171	2,7	175	7,9	163	73	160	112

Wie erwähnt, sind beide Reihen mit genau derselben Salzmenge und mit demselben Apparate ausgeführt worden. Nur die Dauer des Erhitzens war ungleich; bei Reihe I wurde

die Temperatur ganz allmählich gesteigert; bei Reihe II wurde die Endtemperatur möglichst schnell erreicht. Diese geringe Änderung der Versuchsbedingung genügt, um die Werte der Leitfähigkeit von 2,7 auf 73 bzw. von 7,9 auf 112 zu steigern; die Zahlen sind nicht einmal von derselben Größenordnung. Auffallend ist ferner, daß das Verhältnis der negativen Ströme zu den positiven in beiden Reihen verschieden ist. Dieses Verhältnis ist in Reihe I gleich ca. 3, in Reihe II aber ca. 1,5. Auch diese Tatsache macht einen auch nur einigermaßen sicheren Vergleich der beiden Reihen unmöglich.

Als nach Beendigung der Reihen die Röhren auseinandergenommen wurden, zeigte es sich, daß die Substanz, trotzdem sie als feines Pulver eingeführt war, einen zusammengebackenen Kuchen bildete. Offenbar war sie plastisch geworden und hatten sich die einzelnen Teile zusammengebacken. Soweit man dies nach dem Augenschein beurteilen konnte, war das Salz in Reihe I stärker zusammengebacken als in Reihe II, was ja auch selbstverständlich ist, da es länger erhitzt worden war. Hierauf führe ich die großen Verschiedenheiten der Beobachtungsreihen zurück; die Oberflächen haben sich bei beiden verschieden geändert; dementsprechend ist auch die Verdampfungsgeschwindigkeit und die Dichte des Dampfes nicht die gleiche.

Anstelle des Pulvers wurde jetzt die Substanz in Form eines Zylinders in das Rohr gebracht. Die erhaltenen Zahlen zeigten zwar eine viel bessere Konstanz wie die vorhergehenden, aber zu quantitativen Vergleichen waren sie ebenfalls nicht brauchbar.

Um eine bessere Konstanz der Oberfläche während des Verdampfens zu erzielen, wurden nun Untersuchungen der Leitfähigkeit gemacht, während das Salz in ein Gläschen eingeschlossen war, das in eine Kapillare ausgezogen war. Die Gläschen hatten die bestehende Form (Fig. 2). In *b* wurde das Salz eingeführt; *b* wurde darauf zugeschmolzen, so daß ein Dampfstrahl aus *a* austreten mußte. Ähnliche Gefäße habe ich bereits in meiner Abh. II, p. 697, benutzt, wo ich auch auf die Analogie mit dem schwarzen Körper aufmerksam gemacht habe. Da die Resultate wieder sehr stark voneinander abwichen, teile



Fig. 2.

ich keine Werte mit. Da dieses daher rühren konnte, daß je nach der Lage des Gläschens der Dampfstrahl die Sonde verschieden traf, wurden die Gläserchen nun so hergestellt, daß sie sich eng dem Boden des Rohres (Fig. 1) anschmiegen. Außerdem war noch ein Platinblech so geschnitten, daß es den Durchmesser des Glasrohres hatte und, mit zwei Öffnungen versehen, durch die die Röhren *a* und *b* (Fig. 2) hindurchragten. Dieses Platinblech bewirkte, daß das kleine Röhren, welches das Salz enthielt, stets genau dieselbe Lage einnahm. Um dieses Gläschen in den Tulus bringen zu können, mußte der Platinzylinder *Pt* (Fig. 1) herausgezogen werden; daher wurde der in Fig. 1 abgebildete Apparat etwas modifiziert. Die feste Verbindung des Platinzylinders mit der Spannung wurde zerschnitten und die Enden des Drahtes an den Schnittstellen wurden in zwei Haken gebogen. Nach Prüfung der leeren Röhre wurde der Platinzylinder durch den oberen Schliff herausgezogen und das Gläschen mit Salz eingeführt. Durch starkes Hineinstoßen des Platinzylinders wurden die Haken gegeneinander gepreßt, so daß wieder Kontakt vorhanden war. Das Salz war bei den folgenden Versuchen wieder gepulvert, gesiebt und getrocknet. Einige Messungen gibt die folgende Tabelle wieder.

Tabelle II.

 $T = 308^{\circ} \text{C.} \quad p = 1,700 \text{ mm}$

Reihe I				Reihe II				Reihe III			
+ 2 V.		- 2 V.		+ 2 V.		- 2 V.		+ 2 V.		- 2 V.	
Zeit	$\dot{q} \cdot 10^{-13}$	Zeit	$\dot{q} \cdot 10^{-13}$	Zeit	$\dot{q} \cdot 10^{-13}$	Zeit	$\dot{q} \cdot 10^{-13}$	Zeit	$\dot{q} \cdot 10^{-13}$	Zeit	$\dot{q} \cdot 10^{-13}$
0	26,9	4	29,8	6	22,7	0	36,5	4	3,1	0	14,2
9	27,6	16	25,6	18	19,8	11	32,2	12	3,1	8	12,4
19	24,7	23	24,8	26	18,8	22	29,9	20	2,9	16	11,1
26	24,3	32	23,0	34	17,6	30	27,0	29	2,6	25	10,3
30	22,2	40	21,7	43	18,7	39	27,3	45	1,7	32	9,8
36	22,5	50	19,2	56	17,3	52	25,4	53	1,5	41	9,2
43	20,3	62	18,7	64	16,6	68	24,6	63	1,6	49	8,9
57	19,2	73	18,4	71	16,1	74	23,4	70	1,5	57	8,6
69	17,3	79	17,4	97	13,8	100	20,2			66	8,2
76	17,4	85	16,8	103	13,5	106	20,5			75	8,0
82	17,1			110	13,9	112	20,9				

Alle diese Reihen zeigen den bekannten Abfall. Weiter läßt sich aus ihnen entnehmen, daß die Werte für die Leit-

fähigkeit, wenn sie auch lange nicht so stark schwanken, wie die in Tab. I, doch keineswegs rekapitulierbar sind; die positiven Ströme schwanken zwischen 17,1—1,5, die negativen zwischen 20,9 und 8. Auch ist das Verhältnis von negativen zu positiven Strömen, trotzdem die Versuchsbedingungen dieselben waren, nicht das gleiche; es variiert vielmehr zwischen 1 zu 5.

Ich habe darauf die Salze in der ersten Versuchsanordnung (also ohne Gläschen, Fig. 2) im geschmolzenen Zustande untersucht in der Erwartung, daß auf diese Weise vielleicht bessere Resultate sich würden erzielen lassen.

Tabelle III.

$T = 414,7^{\circ} \text{C.} \quad p = 1,8 \text{ mm}$				$T = 415^{\circ} \text{C.} \quad p = 1,87$			
Reihe I				Reihe II			
+ 2 V.		- 2 V.		+ 2 V.		- 2 V.	
Zeit	$i \cdot 10^{-11}$	Zeit	$i \cdot 10^{-11}$	Zeit	$i \cdot 10^{-11}$	Zeit	$i \cdot 10^{-11}$
0	29,5	3	9,5	2	10,3	0	14,9
8	28,8	18	9,0	8	9,5	5	13,0
21	28,5	26	9,0	15	9,0	11	12,3
30	28,0	35	8,7	21	8,2	18	11,7
40	28,2	43	8,9	28	7,9	24	11,0
47	28,0	51	8,8			30	11,0
56	27,9						
61	28,0						

Die positiven Ströme weichen wieder um über 300 Proz. voneinander ab, die negativen liegen näher bei einander. Daß die Ströme wieder so verschieden sind, führe ich wieder auf die Verschiedenheit der Oberfläche zurück. Beim Einfüllen des Salzes durch den langen Trichter fiel zwar der größte Teil des Salzes auf den Boden des Rohres; aber es war gar nicht zu vermeiden, daß auch etwas an den Wandungen haftete. Beim Schmelzen zeigte es sich nun, daß dieses nur zum Teil nach unten floß; ein anderer Teil haftete fest an der Wandung und vermehrte so in unregelmäßiger Weise die Oberfläche.

Die Stromstärken sind in Tab. III so gut wie unabhängig von der Zeit, ein Beweis dafür, daß die so vielfach beobachtete Inkonstanz nicht von chemischen Prozessen herrührt; denn wäre dies der Fall, so hätten sie hier bei den hohen Tempe-

raturen sehr ausgeprägt sein und einen schnellen Anstieg und rapiden Abfall bewirken müssen.

Ich habe die Versuche noch in der mannigfachsten Weise variiert; da es mir aber nicht gelungen ist, rekapitulierbare Werte zu erhalten, so teile ich nichts davon mit.¹⁾ Solange man gezwungen ist, die Leitfähigkeit während der Destillation zu messen, wobei sich die Oberfläche fortwährend verändert, halte ich es für ausgeschlossen, das gesteckte Ziel zu erreichen. Die Messung aber im Gleichgewicht, während z. B. das Gefäß, in dem die Leitfähigkeit gemessen wird, überall dieselbe Temperatur hat, scheitert daran, daß das Glas bei den hohen Temperaturen nicht mehr genügend isoliert.

Jedenfalls kommt man nach dem Vorhergehenden zu dem folgenden Ergebnis: Selbst wenn man bei zwei unter sonst denselben Bedingungen angestellten Beobachtungsreihen verschiedene Werte erhält, so dürfen hieraus keine weitgehenden Schlüsse gezogen werden, da wahrscheinlich in beiden Fällen nur die Oberfläche nicht die gleiche ist; Ungleichheit der Oberfläche bedingt aber Ungleichheit der Verdampfungsgeschwindigkeit und damit der Dampfdichte; von dieser hängt aber die größere oder geringere Leitfähigkeit ab.

4. *Geschwindigkeit der Ionen. Methode von Garrett.* — Der erste, welcher versucht hat, die Geschwindigkeit dieser Ionen zu bestimmen, ist Garrett²⁾ gewesen. Seine Messungen gründeten sich auf folgende von J. J. Thomson³⁾ vorgeschlagene Methode. Ist die Ionisation auf eine sehr dünne Schicht beschränkt im Vergleich zu der Entfernung zweier paralleler Platten voneinander, so gilt die Formel

$$V^2 = \frac{32\pi}{9R} i l^3,$$

hier bedeuten

V = die Potentialdifferenz zwischen den beiden parallelen Platten in elektrostatischen Einheiten,

R = Geschwindigkeit des Ions in cm pro Sekunde für die Einheit der Potentialdifferenz pro cm,

i = der Stromstärke, welche von den Ionen herrührt, pro Einheit der Oberfläche gemessen in elektrostatischen Einheiten,

l = Entfernung der Platten in cm.

1) Eine Reihe hierhingehöriger Beobachtungsreihen befindet sich in der Dissertation von A. Kropp, Münster i. W. 1914.

2) A. E. Garrett, Phil. Mag. 18. p. 741. 1907.

3) J. J. Thomson, Conduct. of electric. through gases. 2. Aufl. p. 101.

Bei Benutzung der Formel müssen einige Bedingungen erfüllt sein, nämlich:

1. Die Schicht, in der Ionisation stattfindet, muß sehr dünn sein im Vergleich zu der Entfernung der Platten.
2. Der Strom i darf nur ein kleiner Bruchteil des Sättigungsstromes sein, so daß für kleine Änderungen der Potentialdifferenz die Stromstärke sich wie das Quadrat der Potentialdifferenz ändert.

Um diesen Bedingungen zu genügen, verfuhr Garrett folgendermaßen. In ein Rohr, das gegen elektrostatische Einflüsse geschützt war, wurden zwei parallele Platten derart isoliert befestigt, daß die Entfernung nur klein war. Auf die untere war eine Schicht des Salzes gebracht; sie wurde mit der EMK. verbunden. Die obere führte zu einem Elektrometer, aus dessen Ausschlägen die Stromstärken berechnet werden konnten. Garrett versichert, daß bei seinen Messungen die Stromstärken wie die Quadrate der Stromstärken variierten, ohne Zahlen mitzuteilen.

Nach meinen im Vorhergehenden mitgeteilten Messungen habe ich große Bedenken gegen diese Methode. Ist z. B. die Temperatur gering, so wird sich zwar nur wenig Dampf bilden, aber selbst dieser erfüllt den Raum zwischen den beiden Platten. Indem er zerfällt, haben wir eine Volumionisation vor uns, auf die die Formel nicht angewandt werden darf. Bei höherer Temperatur wird die Volumionisation immer ausgeprägter. Wie Garrett diese beseitigt hat, wird nicht erwähnt. Dazu kommt, daß nach den in § 3 mitgeteilten Messungen die Stromstärken bei verschiedenen Reihen ganz verschieden sind; demnach erhält man auch für die Geschwindigkeit der Ionen ganz verschiedene Werte. Gleichgültig, ob die Schicht dick oder dünn ist, ist die Oberfläche niemals die gleiche, und damit ändert sich auch die aus der Leitfähigkeit berechnete Ionenbeweglichkeit. Ich habe gerade deswegen über die Stromstärke so viele Beobachtungen gemacht (vgl. § 3) und auf die mannigfachste Weise versucht, rekapitulierbare Werte zu erhalten, weil ich hoffte, auf diese Weise die Ionenbeweglichkeit zu berechnen. Da alle diese Versuche gescheitert sind, so ist damit schon das Urteil über die Garrettsche Methode gesprochen. Trotzdem ich somit eigentlich keine Hoffnung hatte, auf diese Weise mein Ziel

zu erreichen, habe ich doch versucht, nach einer modifizierten Methode diesbezügliche Messungen auszuführen, um womöglich wenigstens die Größenordnung der Beweglichkeit festzustellen. Hierbei wurde besonders darauf geachtet, daß die Volumionisation möglichst unterdrückt wurde.

In einem 0,5 m langen Glasrohre befand sich ungefähr in der Mitte ein kleiner Messingzylinder, welcher das Salz enthielt; er wurde in seiner Lage gehalten durch einen langen Stab, der unten eingekittet war und der zu der Spannung führte; ihm parallel gegenüber stand ein rundes kleines Messingblech, das oben eingekittet war und zu dem Elektrometer führte. Um es gegen elektrostatische Einflüsse zu schützen, war es in bekannter Weise von einem zur Erde abgeleiteten Schutzring umgeben. Das Ganze wurde in einem elektrischen Ofen erhitzt, dessen Temperatur durch ein neben dem Glasrohr befindliches Thermoelement angezeigt wurde. Um die Volumionisation möglichst zu unterdrücken, hatte der Schutzzylinder folgende Form; er bestand aus zwei zusammengelötheten Zylindern von ca. 0,1 m Länge, die innen überall um ca. 1 mm voneinander abstanden. Das Innere war noch mit Kupferfeilicht erfüllt; unten und seitwärts unten war eine Reihe von kleinen Löchern angebracht und oben war ein dünnes Kupferrohr angelötet, das oben in dem Glasrohr befestigt wurde. Mit Hilfe einer Wasserstoffbombe wurde nun fortdauernd H durchgeleitet; dieser mußte den Kupferzylinder durchfließen, erwärmte sich hierbei, trat unten und seitwärts aus den Löchern und bewirkte so, daß fortdauernd ein Strom von Wasserstoff das Glasrohr von oben nach unten durchfloß, wodurch der aus dem Salz aufsteigende Dampf stets nach unten, also außerhalb des Raumes, wo die Leitfähigkeit gemessen wurde, getrieben wurde. Es konnte sich somit nur eine dünne Schicht des Dampfes gerade oberhalb des festen Salzes bilden. Der Wasserstoff wurde über glühendem Kupfer von Spuren Sauerstoff und durch P_2O_5 von Wasserdampf befreit. Außerdem war auch eine große Flasche eingeschaltet, um Druckschwankungen zu eliminieren. Durch eine mit Hilfe eines Motors getriebene Pumpe konnte der Apparat dauernd evakuiert und auf einen bestimmten Druck eingestellt werden.

Die ersten Messungen nach dieser Methode hatte ich mit

Luft ausgeführt; da aber während der Erhitzung das Messing sich stark oxydierte, wandte ich Wasserstoff an. Bei höherer Temperatur zersetzen sich die Halogensalze, und es erschien daher möglich, daß das J, Cl bzw. Br, indem sie das Messing angriffen, Elektronen oder Ionen bilden könnten; dies war, wie Vorversuche zeigten, nicht der Fall, so daß die Verwendung des Messings in dieser Hinsicht zu keinen Fehlern führte.

Die Messungen wurden in der folgenden Weise durchgeführt. Nachdem der Apparat auf die gewünschte Temperatur erhitzt worden war, während gleichzeitig fortdauernd Wasserstoff hindurchgeleitet wurde, wurde der H-Strom 1 Min. unterbrochen. Es konnte sich jetzt eine dünne Dampfschicht über dem Salz bilden. Darauf wurde die EMK. angelegt und die Stromstärke während 1 Min. gemessen. Dann wurde sofort wieder H hindurchgeleitet und ebenso wie vorher verfahren.

Es zeigte sich nun ein außerordentlicher Einfluß der Zeit, wie folgende Tabelle zeigt.

Tabelle IV.

CdJ ₂		$p = 760 \text{ mm}$		$T = 273$	
Zeit	Ausschlag	Zeit	Ausschlag		
0	27	58	271		
15	43	63	293		
20	52	68	344		
45	122	73	347		
49	141	78	349		
53	172	83	352		
55	195				

Nach 80 Min. war somit die Stromstärke konstant geworden, und eine Messung mit veränderlicher Potentialdifferenz ergab tatsächlich die von der Formel verlangte Beziehung zwischen Stromstärke und Potentialdifferenz. Aber eine Berechnung der Ionengeschwindigkeit aus diesen Messungen hat gar keinen Zweck, da man nicht weiß, welcher Ausschlag der richtige ist.

Dazu kommt das Folgende. Während des Abkühlens wurde dauernd Wasserstoff durch das Rohr geleitet, um die Dämpfe aus dem Beobachtungsraume zu entfernen. Als nach dem Erkalten das Rohr auseinandergenommen wurde, zeigte es sich, daß trotz des Wasserstoffstroms Spuren von dem

Jodeadmium nach oben destilliert waren. Die Volumionisation war somit nicht vermieden worden. Jetzt erklärt sich auch die Zunahme der Leitfähigkeit mit der Zeit sehr einfach. Im Laufe der Zeit ist etwas Dampf zwischen die beiden parallelen Platten gelangt; indem dieses zerfällt, erhält man einen Strom, der herrührt 1. von den Dämpfen, die das feste Salz unmittelbar berühren, und 2. von den Dämpfen, die zwischen den beiden parallelen Platten sich befinden. Im Laufe der Zeit gelangt immer mehr Dampf zwischen die Platten; die Leitfähigkeit nimmt infolgedessen zu, bis schließlich sich ein Gleichgewicht herstellt.

Ich habe mit diesem Apparate eine große Reihe von Messungen gemacht und die Versuchsbedingungen auf die mannigfachste Weise variiert. Immer gelangte aber etwas Dampf nach oben. Es änderte sich infolgedessen die Stromstärke stets mit der Zeit und waren die bei verschiedenen Reihen erhaltenen Werte gar nicht vergleichbar.

Nach diesen Versuchen kann ich die Garrettschen Werte für die Ionenbeweglichkeit nicht für zuverlässig halten.

5. Neue Methode zur Bestimmung der Ionenbeweglichkeiten.

— Zur Messung der Ionenbeweglichkeiten wurde die Methode der Ablenkung der Ionen aus ihrer Bahn durch einen Luftstrom benutzt, während sie einem elektrischen Felde ausgesetzt wurden. Die mathematische Formulierung dieser Methode verdanken wir J. J. Thomson.

Es seien zwei koaxiale Zylinder gegeben mit den Radien r_1 und r_2 . Ist die Spannungsdifferenz V , so ist die elektrische Kraft in einem Punkte auf dem Zylinder mit dem Radius r gegeben durch die Beziehung

$$R = \frac{V}{r \cdot \ln\left(\frac{r_1}{r_2}\right)} = \frac{dV}{dr}.$$

Ist u die Geschwindigkeit der Ionen unter dem Potentialgefälle 1 Volt, so ist der von einem Ion in der Zeit dt zurückgelegte Weg, unter der Annahme, daß die Geschwindigkeit dem Potentialgefälle proportional ist,

$$-dr = R u dt = \frac{dV}{dr} u dt.$$

Es steht hier das Minuszeichen, da solche Ionen betrachtet werden, die r abnehmend durchlaufen. Es folgt nun

$$r dr = - \frac{V}{\ln\left(\frac{r_1}{r_2}\right)} u dt.$$

Integriert ergibt die Gleichung

$$r_2^2 - r_0^2 = - \frac{2V}{\ln\left(\frac{r_1}{r_2}\right)} u t,$$

wo r_0 gleich r zur Zeit $t = 0$ ist.

T sei die Zeit, die das Ion gebraucht, um infolge des Luftstromes die Strecke der inneren Elektrode L zu durchwandern; dann ist

$$r_2^2 - r_0^2 = - \frac{2V}{\ln\left(\frac{r_1}{r_2}\right)} u T,$$

oder, da $r_2 < r_0$,

$$r_0^2 - r_2^2 = \frac{2V}{\ln\left(\frac{r_1}{r_2}\right)} u T,$$

denn dann wird das Ion noch gerade an der inneren Elektrode abgeschieden, wenn es an der Grenze des Zylinders r_0 liegt.

Ist nun die Ionenkonzentration α und v die Geschwindigkeit des durchblasenen Luftstromes, so ist die Menge der in der Zeit T abgeschiedenen Ionen

$$(r_0^2 - r_2^2) \pi v \alpha = \frac{2V}{\ln\left(\frac{r_1}{r_2}\right)} u T \pi v \alpha.$$

Da

$$T = \frac{L}{v}$$

ist, so erhält man für die in der Zeiteinheit abgeschiedene Ionenmenge

$$\frac{2V}{\ln\left(\frac{r_1}{r_2}\right)} u L \pi \alpha.$$

Der Strom ist also

$$J = \frac{2V}{\ln\left(\frac{r_1}{r_2}\right)} u L \pi \alpha \epsilon,$$

wo ϵ die Ionenladung ist.

Die Theorie gibt somit eine lineare Beziehung zwischen Stromstärke und Potential. Ist nun V' das Potential, das

bei dieser linearen Beziehung Sättigung erzeugt, und ist Q die in der Zeiteinheit in den Zwischenraum zwischen den Zylindern r_1 und r_2 eintretende Luftmenge, so ist die in der Zeiteinheit abgeschiedene Elektrizitätsmenge

$$Q \alpha \epsilon = \frac{2 V' u L \pi a s}{\ln \left(\frac{r_1}{r_2} \right)}$$

und

$$u = \frac{l \left(\frac{r_1}{r_2} \right) \cdot Q}{2 V' \pi \cdot L}.$$

Nach dieser Formel sind die Geschwindigkeiten der Ionen, die bei der Oxydation des Phosphors entstehen, von Harms¹⁾ gemessen.

Die Methode hat gegenüber der vorher benutzten den großen Vorteil, daß die Stromstärke und daher auch nicht die Anzahl der Ionen und ebensowenig die Dampfdichte ein-

geht, die wie aus den früheren Versuchen hervorging, zu niemals rekapitulierbaren Werten führte.

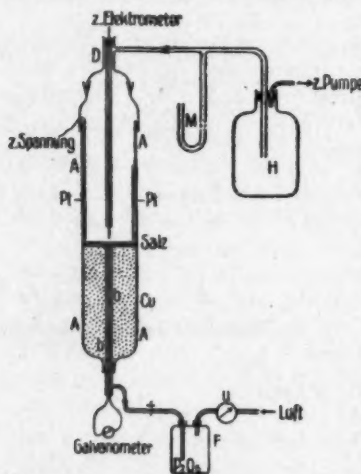


Fig. 3.

zur Hälfte in das Rohr A hineinragte und oben zugeschmolzen war; sie diente zur Aufnahme des Thermoelementes. Das Ansatzrohr des T-Stückes setzte sich fort in einem Druck-

Der zu meinen Messungen benutzte Apparat wird in Fig. 3 dargestellt. Eine 65 cm lange Röhre A aus schwer schmelzbarem Glase war unten etwas ausgezogen. In dieses Ende war ein T-Rohr eingekittet, dessen seitwärtiges Ansatzrohr knapp umgebogen war, um den elektrischen Ofen über das Rohr A schieben zu können. In das gerade Rohr des T-Stückes war eine Glasröhre b eingekittet, die ungefähr bis

1) F. Harms, Habilitationsschrift Würzburg 1904.

schlauch mit Quetschahn, woran weiter eine Flasche *F* mit Phosphorpentoxyd und eine Gasuhr *u* (stark verkleinert gezeichnet) mittels Druckschlauches angeschlossen waren. Am anderen Ende des Rohres *A* war ein Schliff *S'* aufgekittet, der oben in ein engeres Rohr *D* auslief. Durch ein Ansatzrohr war die Röhre *D* mit einem Quecksilbermanometer *M* verbunden, an welches eine 10 Liter fassende Flasche *H* (stark verkleinert gezeichnet, ebenso das Manometer) angeschlossen war, die dazu diente, Druckschwankungen zu beseitigen. Die Flasche *H* war mit der Wasserstrahlpumpe verbunden.

In der Mitte des Rohres *A* befand sich ein aus zwei aneinander geschweißten Teilen bestehender Platinzylinder, der sorgfältig rund geschlagen war und sich eng an das Glasrohr anschmiegte. Durch den engen Zwischenraum zwischen den beiden Teilen konnte man sich überzeugen, ob im Inneren des Rohres *A* alles in Ordnung war. An diesem Platinzylinder konnten mittels eines dünnen Drahtes verschiedene Spannungen angelegt werden. In das Rohr *D* war ein Platindraht, der als Sonde diente, eingekittet, der mit Ausnahme des unteren Teiles in einem engen Quarzrohre sich befand. Die Länge der Sonde blieb somit unverändert, gleichgültig, ob der Dampf höher oder weniger hoch stieg. Der Draht führte zum Elektrometer, mit dem die Ströme gemessen wurden. Außerdem war in das Rohr *D* noch ein zur Erde abgeleiteter Messingzylinder eingekittet, der die Sonde gegen elektrostatische Einflüsse schützte.

Die untere Hälfte des Rohres *A* wurde mit den gut die Wärme leitenden Kupferoxydspänen beschickt, und darüber befand sich eine dünne Lage von Asbestwolle; auf dieser lag das Salz, dessen Ionengeschwindigkeit gemessen werden sollte.

Nachdem der zur Gasuhr führende Druckschlauch vom T-Rohr abgenommen war, und das Thermoelement aus dem Rohre *b* entfernt war, konnte das Rohr *A* in den elektrischen Ofen geschoben werden.

Die Versuche wurden nun folgendermaßen angestellt: Vor jedem Versuche wurden alle Teile des Rohres *A* gereinigt und die Kupferoxydspäne ausgeglüht. Nach dem Zusammensetzen des Rohres und dem Einführen des Thermoelementes wurde das Rohr leer geprüft, während ein Luftstrom durchging. Indem dieser langsam hindurchstrich, nahm er die

Temperatur des elektrischen Ofens an. Die elektrostatischen Einflüsse waren stets so klein, daß sie vernachlässigt werden konnten. Etwa vorhandene Leitfähigkeit wurde durch starkes Erhitzen entfernt.

In die so geprüfte Röhre wurden dann 5 g des zu untersuchenden Salzes eingeführt, was durch Abnahme des Schliffes oben leicht ausgeführt werden konnte. Dann wurde mit der Wasserstrahlpumpe der Apparat bis zum Drucke des Wasserdampfes ausgepumpt, während der Hahn *H* geschlossen blieb. Nun wurde durch Öffnen des Hahnes Luft hindurchgezogen, während man an der vorher geeichten Gasuhr das eintretende Luftvolumen ablesen konnte. Die Kupferspäne im Rohre *H* erwärmten die Luft auf die Temperatur des Rohres. So wurde, wenn die Versuchstemperatur erreicht war, ein gleichmäßiger Ionenstrom zwischen die Zylinder gesogen. Der nach Einstellung des Gleichgewichtes herrschende Druck blieb gut konstant. Es wurden dann die Sättigungskurven aufgenommen.

Es zeigte sich nun, wie bei meinen früheren Versuchen, daß die Stromstärken anfangs mit der Zeit sich sehr stark änderten. Gewöhnlich nahm die Leitfähigkeit anfangs stark zu, um nach einer gewissen Zeit ein Maximum zu erreichen; darauf nahm sie ab, bis schließlich nach ca. 2 Stunden die Leitfähigkeit ziemlich konstant war. Jetzt wurde die Beziehung zwischen EMK. und i untersucht und die EMK. bis zur Sättigung gesteigert. War die Durchsaugungsgeschwindigkeit klein, so stiegen die Kurven (Abszissen EMK, Ordinaten i) anfangs steil in die Höhe und erreichten bei verhältnismäßig geringer EMK. den Sättigungszustand; bei noch größerer EMK. begann Ionisation durch Ionenstoß. War die Durchsaugungsgeschwindigkeit groß, so waren die Kurven viel flacher und näherten sich langsamer den Sättigungswerten. Die Kurven sind ähnlich den von mir früher unter ganz anderen Versuchsbedingungen aufgenommenen (Fig. 8, Abh. I, p. 440). Im allgemeinen verlaufen die Kurven so, daß die negativen anfangs stärker ansteigen als die positiven, dann sich aber schneller und besser der konstante Endwert einstellt.

Die Bestimmung von V' wurde auf graphischem Wege vorgenommen. Zu dem Zwecke wurde an die Sättigungskurve die Tangente im Anfangspunkte gezogen. Der Punkt, wo diese Tangente die Tangente an dem Sättigungsstrome

schneidet, wurde als V' angenommen. Das Verfahren ist nicht sehr genau; denn da die Kurven anfangs sehr steil verlaufen, kann man etwas zweifelhaft sein, wie die Tangente zu ziehen ist.

Um den Apparat zu prüfen, wurden zunächst einige Versuche mit Jodcadmium gemacht. Es ergab sich bei 300°C für die Geschwindigkeit der $+$ - und $-$ -Ionen bei dem Drucke 27,5 mm in drei verschiedenen Reihen

+	-
0,036	0,045
0,029	0,040
0,033	0,051

Die Zahlen stimmen recht gut untereinander überein und zeigen somit, daß man auf diese Weise rekapitulierbare Werte erhält. Dabei ist, wie aus dem Folgenden hervorgehen wird, noch gar nicht gesagt, daß die Differenzen von zufälligen Beobachtungsfehlern herrühren.

Auf die eben beschriebene Weise wurden nun die Geschwindigkeiten der positiven und negativen Ionen der Salze CdCl_2 , CdBr_2 , CdJ_2 und ZnBr_2 , ZnJ_2 gemessen. Von einer Bestimmung der Ionengeschwindigkeit beim ZnCl_2 mußte abgesehen werden, da dieses Salz schmolz, bevor die Ströme so stark waren, daß sie mit einiger Sicherheit gemessen werden konnten.

Im folgenden wurden meist zwei Messungsreihen mit jedem Salz ausgeführt. In der nachfolgenden Tab. V, welche die Resultate wiedergibt, bedeuten:

- T die Temperatur in Celsiusgraden;
- p der Druck;
- v die Durchsaugungsgeschwindigkeit;
- t die Zeit von der Entstehung bis zur Abscheidung (Lebensdauer) der Ionen;
- u_+ die Geschwindigkeit der positiven Ionen;
- u_- die Geschwindigkeit der negativen Ionen.

Die so erhaltenen Messungsergebnisse sind nicht vergleichbar. Macht man die Annahme, die durch anderweitige Versuche sehr wahrscheinlich ist, daß die Ionengeschwindigkeiten umgekehrt proportional sind dem Drucke und bezieht alle

Tabelle V.

CdCl₂

<i>T</i>	<i>p</i>	<i>v</i>	<i>u</i> ₊	<i>u</i> ₋	<i>t</i>	
310°	27,4	2,82	0,034	0,041	1,42''	1. Reihe
359°	27,3	2,46	0,028	0,066	1,62''	
388°	23,9	2,81	0,074	0,190	1,42''	
311°	27,3	3,03	0,024	0,024	1,32''	2. Reihe
359°	23,8	2,54	0,032	0,042	1,6''	
389°	20,5	2,90	0,045	0,072	1,38''	
389°	66,6	6,86	0,047	0,059	0,58''	

CdBr₂

<i>T</i>	<i>p</i>	<i>v</i>	<i>u</i> ₊	<i>u</i> ₋	<i>t</i>	
298°	23,9	3,54	0,033	0,050	1,13''	1. Reihe
361°	22,8	3,94	0,042	0,149	1,02''	
296°	22,3	4,04	0,095	0,142	1''	2. Reihe
358°	18,4	3,76	0,099	0,165	1,1''	

CdJ₂

<i>T</i>	<i>p</i>	<i>v</i>	<i>u</i> ₊	<i>u</i> ₋	<i>t</i>	
319°	29,3	6,25	0,058	0,087	0,64''	1. Reihe
320°	66,2	23,7	0,143	0,270	0,17''	
336°	19,1	3,95	0,053	0,118	1''	
294°	21,5	3,27	0,11	0,18	1,2''	2. Reihe
357°	20,4	2,73	0,072	0,28	1,47''	
336°	39,4	1,37	0,018	0,062	3''	3. Reihe

ZnBr₂

<i>T</i>	<i>p</i>	<i>v</i>	<i>u</i> ₊	<i>u</i> ₋	<i>t</i>	
275°	14,3	2,89	0,091	0,23	1,4''	1. Reihe
317°	14,2	2,35	0,079	0,19	1,7''	
349°	17,3	4,91	0,085	0,25	0,8''	
270°	17,8	4,76	0,10	0,20	0,84''	2. Reihe
312°	18,5	5,15	0,22	0,43	0,73''	

ZnJ₂

<i>T</i>	<i>p</i>	<i>v</i>	<i>u</i> ₊	<i>u</i> ₋	<i>t</i>	
326°	14,7	2,49	0,056	0,056	1,6''	1. Reihe
318°	19,4	4,34	0,065	0,065	0,92''	2. Reihe
320°	17,5	4,10	0,075	0,075	0,87''	

Ionengeschwindigkeiten auf 760 mm Druck, so erhält man folgende Tabelle, die einen besseren Vergleich der Resultate gestattet.

Tabelle VI.

 CdCl_2

T	v	u_+	u_-	t	
310°	2,82	0,0012	0,0015	1,42''	1. Reihe
359°	2,46	0,0010	0,0024	1,62''	
388°	2,81	0,0023	0,0059	1,42''	
311°	3,03	0,00086	0,00086	1,32''	2. Reihe
359°	2,54	0,00099	0,0013	1,6''	
389°	2,90	0,0012	0,0020	1,38''	
389°	6,86	0,0041	0,0051	0,58''	

 CdBr_2

T	v	u_+	u_-	t	
298°	3,54	0,0010	0,0016	1,13''	1. Reihe
361°	3,94	0,0013	0,0045	1''	
296°	4,04	0,0028	0,0042	1''	2. Reihe
358°	3,76	0,0024	0,0040	1,1''	

 CdJ_2

T	v	u_+	u_-	t	
319°	6,25	0,0022	0,0033	0,64''	1. Reihe
320°	23,7	0,0045	0,0084	0,17''	
336°	3,95	0,0013	0,0030	1,0''	
294°	3,27	0,0031	0,0050	1,2''	2. Reihe
357°	2,73	0,0019	0,0077	1,47''	
336°	1,37	0,00094	0,0032	3''	3. Reihe

 ZnBr_2

T	v	u_+	u_-	t	
275°	2,9	0,0017	0,0043	1,4''	1. Reihe
317°	2,35	0,0015	0,0035	1,7''	
348°	4,9	0,0019	0,0057	0,82''	
270°	4,76	0,0024	0,0047	0,84''	2. Reihe
312°	5,15	0,0053	0,0140	0,73''	

 ZnJ_2

T	v	u_+	u_-	t	
326°	2,5	0,0011	0,0011	1,6''	1. Reihe
318°	4,34	0,0017	0,0017	0,92''	2. Reihe
320°	4,6	0,00174	0,0017	0,87''	

Vergleicht man die in den vertikalen Reihen verzeichneten Werte für die Ionengeschwindigkeiten miteinander, so erkennt man, daß diese im allgemeinen zunehmen; daraus ist zu schließen: *Die Ionengeschwindigkeiten nehmen mit der Temperatur zu.* Beispielsweise wächst beim CdCl_2 in der 2. Reihe die Geschwindigkeit von 0,00086 bei 311° bis 0,0041 bei 389° usw. Vergleicht man weiter die in Reihe I und II bei derselben Temperatur erhaltenen Werte miteinander, so zeigen sich vielfach recht beträchtliche Differenzen. Zum Teil rühren sie daher, daß die Lebensdauer der Ionen verschieden ist; so ist z. B. beim CdCl_2 in Reihe 2 bei 389° $u_+ = 0,0012$ bei der Lebensdauer 1,98'', dagegen 0,0041 bei der Lebensdauer 0,58''. Hieraus geht somit hervor: *Die Geschwindigkeit der Ionen ist eine Funktion der Lebensdauer. Je größer die Lebensdauer, um so kleiner ist die Geschwindigkeit.* Es erklärt sich dies Ergebnis leicht, wenn wir annehmen, daß die Ionen sich an indifferente Moleküle anlagern, wodurch natürlich ihre Geschwindigkeit herabgesetzt wird, und zwar um so mehr, je größer ihre Lebensdauer ist, je mehr sie also Gelegenheit haben, sich anzulagern. Eine starke Abhängigkeit der Ionengeschwindigkeiten von der Durchsaugungsgeschwindigkeit fand auch Harms bei seinen Messungen über die bei der Phosphoroxydation entstehenden Ionen. Man findet aber selbst bei gleicher Temperatur und gleicher Lebensdauer Differenzen für die Geschwindigkeiten in den einzelnen Reihen. So ist z. B. beim CdCl_2 bei der Lebensdauer 1,42'' und der Temperatur 388° in der ersten Reihe $u_+ = 0,0023$ und $u_- = 0,0059$ und in der zweiten Reihe bei der beinahe identischen Temperatur 389° und der nahezu gleichen Lebensdauer 1,88'' $u_+ = 0,0012$ und $u_- = 0,0020$. Hieraus geht hervor, daß noch ein Faktor berücksichtigt werden muß, der bei den vorhergehenden Versuchen nicht beachtet ist; es ist dies die Dichte des Gases, die wiederum von der Verdampfungsgeschwindigkeit, also von der Oberfläche des Salzes abhängt. Ist die Dichte groß, verdampft also das Salz schnell, so hat das Ion viel mehr Gelegenheit, sich anzulagern, als wenn die Dichte klein ist. Damit ist ein Fingerzeig gewonnen, unter welchen Bedingungen rekapitulierbare Werte erhalten werden können; es muß der Dampf gesättigt sein. Experimentell wird sich dies erreichen lassen, wenn man das Gas durch

eine große Schicht von Salz hindurchleitet. Diesbezügliche Versuche sollen später ausgeführt werden; augenblicklich ist es mir nicht möglich, da es mir nicht gelungen ist, die Materialien für einen großen elektrischen Ofen zu erhalten.

Die von Garrett¹⁾ gemessenen Geschwindigkeiten stimmen der Größenordnung nach mit meinen überein. So erhielt er z. B. bei 213° und 80 mm Druck für ZnJ_2

$$u_+ = 0,033 \text{ cm/sec;}$$

$$u_- = 0,56 \text{ „}$$

und für CdJ_2

$$u_+ = 0,073 \text{ cm/sec.}$$

Bezieht man diese Werte auf 760 mm Druck, so erhält man für

$$\text{ZnJ}_2 \quad u_+ = 0,0014, \quad u_- = 0,022,$$

$$\text{CdJ}_2 \quad u_+ = 0,0029.$$

Bei der höheren Temperatur von ca. 300° erhielt ich als Mittelwert $u_+ = 0,002$.

Im einzelnen zeigen sich aber große Differenzen; so ist z. B. bei Garrett das Verhältnis bei ZnJ_2 von u_+ zu u_- wie 1:16 und bei CdJ_2 wie 1:8. Nun haben auch bei meinen Messungen die negativen Ionen stets größere Geschwindigkeit wie die positiven, aber das Verhältnis ist stets viel kleiner. Aus den auf p. 342 erwähnten Gründen kann ich auch dieses Ergebnis von Garrett nicht für zuverlässig halten.

Die Ionen der Salzdämpfe besitzen Geschwindigkeiten, die der Größenordnung nach übereinstimmen mit den von Harms bei der Oxydation des Phosphors und von McClelland in Flammgasen in größerer Entfernung von der Flamme gefundenen. In allen diesen Fällen hat eine Anlagerung von indifferenten Molekülen an die Ionen stattgefunden.

Schluß. — Ich habe lange geschwankt, ob ich diese noch nicht endgültigen Werte für die Ionengeschwindigkeiten der Salzdämpfe veröffentlichen sollte; aber ich habe mich trotzdem entschlossen, diese Arbeit vorläufig abzuschließen, da es mir wegen des Fehlens der nötigen experimentellen Hilfsmittel augenblicklich nicht möglich ist, sie fortzusetzen. Ich hoffe aber, später darauf zurückzukommen.

1) A. E. Garrett, Phil. Mag. 13. p. 728. 1907.

Resultate.

1. Selbst bei sehr hoher Temperatur kann, wenn die Oberfläche konstant bleibt, die Leitfähigkeit der Salzdämpfe unabhängig von der Zeit sein. Die so häufig beobachtete anfängliche Zunahme der Leitfähigkeit rührt daher, daß bei den gegebenen Versuchsbedingungen die Dämpfe nur allmählich in den Raum gelangen, wo die Leitfähigkeit gemessen wird. Die später eintretende Abnahme der Leitfähigkeit hat ihren Grund darin, daß die Salze zusammenbacken, wodurch ihre Oberfläche und damit auch die Verdampfungsgeschwindigkeit kleiner wird; gleichzeitig nimmt hierbei die Dampfdichte und Ionisation ab.

2. Es ist nicht gelungen, trotz vielfacher Versuche, rekapitulierbare Werte für die Stromstärke zu erhalten.

3. Die Messungen der Ionengeschwindigkeiten der Salzdämpfe ergeben Werte, die der Größenordnung nach übereinstimmen mit den von Harms bei der Oxydation des Phosphors und den von McClelland in Flammengasen in größerer Entfernung von der Flamme erhaltenen. In allen diesen Fällen hat eine Anlagerung von indifferenten Molekülen an die Ionen stattgefunden.

4. Die Ionengeschwindigkeiten nehmen mit der Temperatur zu und mit der Lebensdauer ab.

Ein Teil der benutzten Apparate sind aus Mitteln, die mir von der Jagor-Stiftung in Berlin zur Verfügung gestellt worden sind, angeschafft. Dem Kuratorium spreche ich hierfür meinen herzlichen Dank aus.

Münster i. W., 6. Mai 1918,
Physikalisches Institut.

(Eingegangen 13. Mai 1918.)

3. Über die Bedingungen für die Emission der Spektren des Stickstoffs; von O. Hardtke.

Inhalt: 1. Einleitung, Emissionsbedingungen. — 2. Methoden. — 3. Das Bogenspektrum des Stickstoffs im Sichtbaren. — 4. Das Funkenspektrum des Stickstoffs. — 5. Die Banden des N_2^+ -Moleküllions. — 6. Die Banden des N_2^{++} -Moleküllions (die negative Bandengruppe). — 7. Die Banden des N-Atoms. — 8. Die 3. positive Bandengruppe. — 9. Übersicht über die Spektren des Stickstoffs. — 10. Ergebnisse.

1. *Einleitung, Emissionsbedingungen.* — Bis zu Beginn dieses Jahrhunderts war das Ziel fast aller spektralanalytischer Untersuchungen die möglichst genaue Bestimmung von Wellenlängen möglichst vieler Linien in Spektren, die man — weil am leichtesten — im elektrischen Lichtbogen oder Funken erzeugte, und das Aufsuchen zahlenmäßiger Gesetzmäßigkeiten zwischen ihnen. Die Frage nach den Bedingungen, unter denen die Emission der verschiedenen Spektren stattfand, wurde zumeist vernachlässigt. So stehen selbst in dem großen sechsbändigen Handbuch der Spektroskopie von H. Kayser die geringfügigen Mitteilungen in dieser Beziehung in Mißverhältnis zu den ausführlichen Angaben von Wellenlängen. Die einseitige Bevorzugung dieses Teiles der Untersuchungen an Spektren mag größtenteils dadurch zu erklären sein, daß die Entladungsvorgänge, die die verschiedenen Spektren hervorbringen, noch nicht genügend aufgeklärt waren. Nachdem nun aber in neuerer Zeit die Vorgänge der elektrischen Strömung in Gasen weitgehend erforscht worden sind, und auch die Frage nach den Trägern der Spektren insbesondere durch die Arbeiten von J. Stark und seinen Mitarbeitern ziemlich erschöpfend beantwortet worden ist, ist es an der Zeit, für ausgewählte chemische Elemente die Bedingungen, unter denen ihre bereits bekannten, oder unter Umständen auch neuen Spektren auftreten, eingehend zu untersuchen. Unter diesem Gesichtspunkte wurde für die vorliegende Arbeit der Stickstoff

gewählt, von dem bereits mehrere Spektren bekannt sind. Die Wahl der Bedingungen geschah nach den Richtlinien, welche sich aus den Feststellungen oder Vermutungen über Träger von Spektren ergaben.¹⁾ Nach den Untersuchungen von J. Stark sind die Träger der Bogen- und der Funkenlinien positive Atomionen, und zwar nennt Stark²⁾ Bogenlinien solche, die durch einwertige, und Funkenlinien solche, die durch mehrwertige positive Atomionen angeregt werden. Das Auftreten dieser beiden Spektren ist also an das Vorhandensein ihrer Träger, der positiven Atomionen geknüpft.

Einwertige positive Atomionen treten in erheblicher Zahl in langsamen Kanalstrahlen auf, ferner in der positiven Säule bei mäßiger Stromdichte, also bei mäßiger Temperatur. Daher haben ja ihre Linien, da sie für metallische Elemente zunächst im Lichtbogen unter der letzten Bedingung beobachtet wurden, ihre Bezeichnung erhalten. Das Auftreten mehrwertiger Atomionen hat dagegen große Geschwindigkeit der stoßenden Kanal- und Kathodenstrahlen zur Voraussetzung. Sie treten also in Kanalstrahlen von erheblicher Geschwindigkeit und in den schnellen Kathodenstrahlen der negativen Glimmschicht auf, ferner im kondensierten oder oszillatorischen Funken, wo infolge sehr hoher Temperatur sowohl die Gasmoleküle, wie die Ionen (Atomionen und Kathodenstrahlen) große, wenn auch ungeordnete Geschwindigkeiten besitzen. Da am oszillatorischen Funken die Spektren der mehrwertigen Ionen zuerst beobachtet worden sind, sind sie demnach Funkenpektren genannt worden. Zur Herstellung der Lichtemission der Bogen- und Funkenspektren stehen also folgende Bedingungen zur Verfügung:

langsame und schnelle Kanalstrahlen,
mäßig schnelle und schnelle Kathodenstrahlen,
negative Glimmschicht,
positive Säule (langsame Kathodenstrahlen) bei mäßig
großer Stromdichte (mäßige Temperatur),
positive Säule bei hoher Stromdichte (hohe Temperatur),
der kondensierte Funke.

1) J. Stark, Bericht über die Träger der Spektren der chemischen Elemente. *Jahrb. d. Rad. u. El.* 14. p. 139. 1917.

2) J. Stark, *Physik. Zeitschr.* 14. p. 102. 1913.

Was die Bandenspektren anbetrifft, so sind ihnen nach den Untersuchungen von J. Stark, neben neutralen Molekülen, die mehratomigen Molekülonen als Träger zuzuweisen. So ist beim Stickstoff ein Bandenspektrum des einwertigen Moleküls, N_2^+ , und des zweiwertigen Moleküls, N_2^{++} , zu erwarten.

Die Bedingungen für das Auftreten der einwertigen Molekülonen sind: Niedrige Temperatur, sodaß nur geringe Dissoziation in einzelne Atome eintritt, und kleine Kathodenstrahlen- oder Kanalstrahlengeschwindigkeit. Ihre Spektren sind also in der positiven Säule bei kleiner Stromdichte zu erwarten, wo ja bekanntlich die Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen gering ist, und zwar sowohl in geschichteter, als auch ungeschichteter Säule. Man wird ihnen auch in der negativen Glimmschicht begegnen, die ja neben schnellen Kathodenstrahlen, infolge deren Bremsung, oder als Sekundärstrahlung auch langsame enthält. Und schließlich werden sie in Kanalstrahlen von kleiner Geschwindigkeit auftreten. Doch tritt hier schon wegen der größeren Masse der stoßenden Kanalstrahlenteilchen wohl erhebliche Dissoziation in Atome ein, so daß wir sie am intensivsten natürlich in der positiven Säule bei mäßiger Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen finden werden.

Zweiwertige Molekülonen sind bei großen Kathoden- und Kanalstrahlengeschwindigkeiten, welche zur Abtrennung zweier Elektronen vom Molekül ausreichen, zu erwarten. Ihre Spektren werden demnach in schnellen Kathoden- und Kanalstrahlen (also auch im negativen Glimmlicht) zu finden sein.

Die Bedingung für das Auftreten des Spektrums des einzelnen neutralen Atoms aus mehratomigen Gasmolekülen ist nach J. Stark deren Dissoziation infolge ausreichend hoher Temperatur, die jedoch auch wieder nicht allzu hoch sein darf, wie im oszillatorischen Funken, da dann die gebildeten neutralen einzelnen Atome sofort der Ionisation verfallen.

Auf Grund dieser Erwägungen wurden die angegebenen Emissionsbedingungen für den Fall des Stickstoffs verwirklicht und die dabei erhaltenen Spektrogramme untersucht.

2. *Methoden.* — Zu den Aufnahmen wurden drei Arten von Stromröhren verwendet.

a) Kanalstrahlenröhre (Fig. 1). Die Länge betrug 40 cm, der Durchmesser 6 cm. Die mittlere Elektrode war mit vielen Durchbohrungen versehen und wurde durch drei seitliche Ansätze festgehalten, von denen zwei aus Glas waren, während der Dritte aus Aluminium bestand und gleichzeitig als Stromzuführung diente. Das Bild der Kanalstrahlen wurde mittels

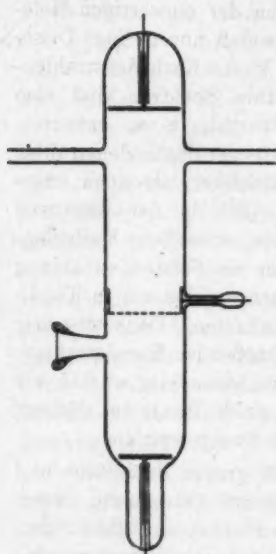


Fig. 1.

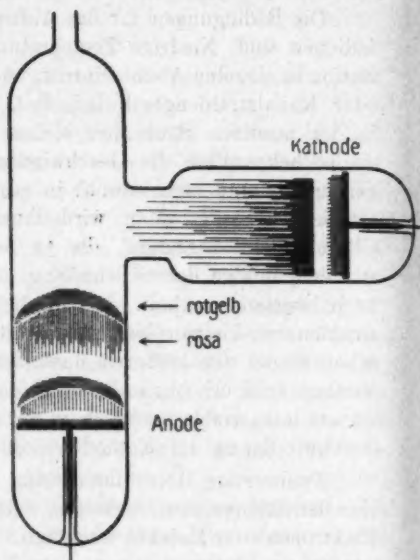


Fig. 2.

eines Tessars $f: 3,5$, $f = 50$ mm unter Verkleinerung auf $\frac{1}{4} - \frac{1}{5}$ auf den Spalt geworfen. Ein aufgekittetes Quarzfenster ermöglichte die Aufnahmen des ultravioletten Teiles des Spektrums. Zwecks Untersuchung der Lichtemission der ersten Kathodenschicht, sowie des negativen Glimmlichtes wurde die durchlöchernte Elektrode zur Kathode und die (untere) Hilfselektrode zur Anode gemacht. Die Röhre stand mittels zweier Ansätze mit dem Vorratsgefäß für Stickstoff und der Luftpumpe in Verbindung.

b) Stromröhre für die positive Säule, bei geringer Stromdichte (Fig. 2). Da bei coaxialer Anordnung der Elektroden

das negative Glimmlicht bei sinkendem Druck die positive Säule stark zurückdrängt, so würde zur Vermeidung dieses Übelstandes sein unverhältnismäßig großer Abstand der Elektroden erforderlich sein. Dies wird durch die Anordnung von Kathode und Anode in zwei zueinander senkrechten Röhren vermieden. Ein Seitenfenster mit aufge kitteter Quarzplatte gestattete wieder die Beobachtung des ultravioletten Teiles der Lichtemission. Die Abbildung des zu untersuchenden Teiles der Glimmentladung auf den Spalt des Glasspektrographen geschah wie unter a). Ebenso stand der Quarzspektrograph mit seinem Spalt dicht vor dem Fenster.

c) Geißlerröhre zur Untersuchung der Lichtemission der positiven Säule bei mäßiger und großer Stromdichte. Sie bestand aus einer Kapillare von 2,5 mm Durchmesser, die sich an beiden Enden erweiterte und hier die Elektroden enthielt. Bei den Aufnahmen stand sie dicht vor dem Spalt.

Als Stromquelle bis zu Spannungsdifferenzen von 3500 Volt diente eine Hochspannungsdynamomaschine, für größere Spannungen ein mit Wechselstrom von 125 Volt betriebenes großes Induktorium. Bei einigen Aufnahmen wurde auch statt des Wechselstromes im primären Stromkreise, Gleichstrom von 72 Volt und Hammerunterbrecher benutzt. Eine Ventilröhre diente zur Gleichrichtung des erhaltenen hochgespannten Wechselstromes. Um in der Geißlerröhre oscillatorische Funkenentladungen zu erhalten, wurde sie mit einer Leidener Flasche von 0,00383 M. F. Kapazität und einer Funkenstrecke in Luft (Durchmesser der Kugeln 2 cm) teils in Reihe, teils parallel geschaltet.

Für Aufnahmen am sichtbaren Teil des Spektrums wurde ein Spektrograph verwendet, den J. Stark eingehend schon an anderer Stelle beschrieben hat.¹⁾ Sein Spaltobjektiv hat eine Öffnung von $f : 6,5$ bei 30 cm Brennweite, das Kameraobjektiv, ein Tessar der Firma C. Zeiss-Jena, eine solche von $1 : 3,5$ bei 21 cm Brennweite. Für kleine Dispersion — bei $\lambda 4400 \text{ } 22 \text{ \AA} : 1 \text{ mm}$ — wurde er mit einem, für größere Dispersion — bei $\lambda 4400 \text{ } 12 \text{ \AA} : 1 \text{ mm}$ — mit zwei großen ausgezeichneten Verbundprismen versehen.

1) J. Stark, Ann. d. Phys. 40. p. 508. 1913.

Als Quarzspektrograph wurde ein Einprismenapparat von Steinheil verwendet. Er war so eingestellt, daß er das ganze Gebiet von λ 4500—2000 gleichmäßig scharf zeichnete. Seine Dispersion war dann bei λ 4000 $38 \text{ \AA} : 1 \text{ mm}$, bei λ 3000 $18 \text{ \AA} : 1 \text{ mm}$, und bei λ 2500 $10 \text{ \AA} : 1 \text{ mm}$.

Die benutzten Platten waren folgende: Für blau und violett Hauff ultrarapid, für ultraviolett Hauff extrarapid, für gelb und grün die auch für blau und violett sehr empfindliche Hauff orthochromatisch extrarapid und für rot eine panchromatische Platte.

Vor Aufnahmen des Spektrums wurden die Röhren bei Belastung mit hoher Stromdichte mehrere Stunden lang zuerst unter Spülung mit Wasserstoff, dann mit Stickstoff gereinigt, bis bei Füllung mit dem letzten Gase Selbstevakuuation eintrat.

Die Linienspektren des Stickstoffs.

3. *Das Bogenspektrum des Stickstoffs im Sichtbaren.* — Bereits W. Hermann¹⁾ beobachtete an Kanalstrahlen in Stickstoff das Auftreten einiger neuer Linien, die er dem Stickstoff zuschrieb. Es sind dies die vier Linien seiner Gruppe F, denen er die Wellenlängen λ 5565—4150,5—4110,0—4100,0 zuweist. Von Stark wurde dann später²⁾ gezeigt, daß sie hinsichtlich ihres Kanalstrahlendopplereffektes das Verhalten von Linien einwertiger positiver Atomionen zeigen.

Es erhob sich nun die Frage, ob außer den von Hermann angegebenen Linien sich noch weitere gleichen Charakters (Bogenlinien) im sichtbaren Teil des Stickstoffspektrums nachweisen lassen, und ob sie gerade bei den für Bogenlinien charakteristischen Bedingungen am stärksten emittiert werden. Ist dies der Fall, so müssen sie am intensivsten im Spektrum langsamer Kanalstrahlen auftreten, weniger stark dagegen in den schnelleren Kanalstrahlen, ferner in der ersten Kathodenschicht, wo ja auch langsame Kanalstrahlen vorhanden sind. Man wird sie dagegen nicht, oder und in sehr geringer Intensität im negativen Glimmlicht finden, und überhaupt nicht in der positiven Säule bei kleiner Stromdichte. Wohl aber werden

1) W. Hermann, *Physik. Zeitschr.* 7. p. 567. 1906.

2) J. Stark u. R. Künzer, *Ann. d. Phys.* 45. p. 29. 1914.

sie dort stark auftreten bei mäßiger Stromdichte, also unter Bedingungen, wie sie die Entladung in einer Kapillare bietet.

Meine Aufnahmen bestätigten voll und ganz diese Erwartungen. Ich untersuchte sowohl die Kanalstrahlen, wie auch die erste Kathodenschicht und das negative Glimmlicht bei verschiedenstem Kathodenfall (800—1000 Volt, 4000—5000 Volt, 8000—9000 Volt) und besonders wurden bei den Aufnahmen an der positiven Säule mittels der Geißleröhre die Bedingungen in der verschiedensten Weise variiert.

Im folgenden mögen die Ergebnisse der Untersuchungsreihe angeführt werden, wo die Röhre im Schwingungskreis lag. Die Kapazität, eine Leidener Flasche von 0,00333 M. F., war parallel zur Röhre und Funkenstrecke geschaltet. Das Induktorium, mit dem die Entladung hervorgerufen wurde, wurde mit Gleichstrom einer Batterie von 72 Volt betrieben. Die Stromstärke im Primärstromkreis betrug 2,2 Ampère. Eine Erhöhung auf 3 Ampère hatte auf die Art des entstehenden Spektrums keinen Einfluß. Dieses war vielmehr von der Stromdichte abhängig und diese wieder vom Druck und von der Länge der Funkenstrecke. Dies war schon rein äußerlich an der Farbe des von der Glimmentladung ausgesandten Lichtes zu erkennen. Sie war intensiv rötlich, wenn der Funke kurz, die Stromdichte gering war, wurde darauf zuerst bläulich, dann weißlich, in dem Maße, wie der Funke länger und knallender, die Stromdichte also größer wurde. Es wurden zwei Versuchsreihen, bei einem Druck von 50 mm und von 1 mm ausgeführt. Folgende Tabelle mag eine Übersicht über das Auftreten von Bogenlinien geben.

Ort der Emission		Bogenlinien
Kanalstrahlen	langsame (800—1000 Volt) . .	stark
	mittlere (4000—5000 Volt) . .	mittelstark
	schnelle (8000—9000 Volt) . .	schwach
1. Kathodenschicht		stark
Kathodendunkelraum		schwach
Negatives Glimmlicht		schwach — fehlend
Positive Säule	geringe Stromdichte	unsichtbar
	mäßige Stromdichte	stark
	große Stromdichte	sehr schwach

Die Aufnahmen zur Bestimmung der Wellenlängen der neuen Bogenlinien wurden mit großer Dispersion ausgeführt. Als Vergleichsspektrum dienten die Helium- und Eisenlinien. Letztere wurden in der Weise erhalten, daß das Licht eines Lichtbogens zwischen Eisenelektroden von einem weißen Karton in die Spaltöffnung reflektiert wurde. Auf diese Weise war völlige Füllung des Spaltobjektives mit dem Lichte und damit unveränderte Lage der Eisenlinien gewährleistet. Über die Genauigkeit der Messungen ist folgendes zu sagen: Es entsprach bei der gewählten Dispersion einem Linienabstand von 0,1 mm bei λ 5800 eine Wellenlängendifferenz von 4,8 Å, bei 4900 eine solche von 2,4 Å und bei 4300 von 1,0 Å. Da die Lage der Linien bis auf $\pm 0,01$ mm genau gemessen werden konnte, ist der wahrscheinliche Fehler

$$\text{für } \lambda \text{ 5832 bis 4900 } < \pm 0,5 \text{ Å,}$$

$$\text{für } \lambda \text{ 4900 bis 4300 } < \pm 0,25 \text{ Å,}$$

$$\text{für } \lambda \text{ 4300 bis 4223 } < \pm 0,10 \text{ Å.}$$

Die Wellenlängen der Linien λ 5182 und 5170 haben einen größeren Fehler, als den angegebenen, da sie wegen geringer Intensität nicht genau gemessen werden konnten. Für die Linien von λ 4215 an dienten als Vergleichslinien nur die außerdem auf der Platte befindlichen Helium- und Stickstofflinien nebstd. -bandenkanten. Ihr wahrscheinlicher Fehler wird daher etwas größer sein, als der der vorhergehenden Bogenlinien, jedoch nicht größer als $\pm 0,5$ Å.

Die Intensitätsangaben entsprechen den Schwärzungen der photographischen Platte.

λ	Intensität	λ	Intensität	λ	Intensität
5832,0	2	5170	1	4215	4
5623,5	3	4935,5	3	4213	4
5617,0	3	4915,5	2	4193	3
5564,0	6	4870,0	5	4187	2
5559,5	6	4660,3	3	4180	3
5544,0	2	4492,5	2	4166	8
5372,5	3	4485,5	4	4151	10
5366,5	1	4466,5	5	4145	7
5357,0	3	4337,0	4	4137	6
5330,0	4	4324,3	2	4114	1
5309,0	2	4317,7	4	4112	1
5292,5	2	4313,3	1	4110	10
5282,0	3	4305,5	5	4100	7
5182	1	4223,0	3	4012	2

Die Doppellinie λ 5564,0 und 5559,5 wird von J. Stark¹⁾ als die Nordlichtlinie angesprochen. Außerdem hat J. Stark bereits einige der angegebenen Linien als im Nordlichtspektrum vorkommend, mitgeteilt.

4. *Das Funkenspektrum des Stickstoffs.* — Es ist bereits von einer großen Anzahl von Beobachtern im oszillatorischen Funken erhalten und ausgemessen worden. Nach meinen Aufnahmen werden die Funkenlinien stark durch schnelle Kanalstrahlen angeregt, ebenso wie durch rasche Kathodenstrahlen. Sie finden sich daher auch intensiv im negativen Glimmlicht, weniger kräftig in der ersten Kathodenschicht. In der positiven Säule treten sie kräftig auf bei großer Stromdichte, wie sie der oszillatorische Funke hervorruft.

Ort der Emission		Funkenlinien
Kanalstrahlen	langsame	schwach
	schnelle	stark
1. Kathodenschicht	mittelstark
Kathodendunkelraum	schwach
Negatives Glimmlicht	stark
Positive Säule	geringe Stromdichte	unsichtbar
	mäßige Stromdichte	schwach
	große Stromdichte	stark

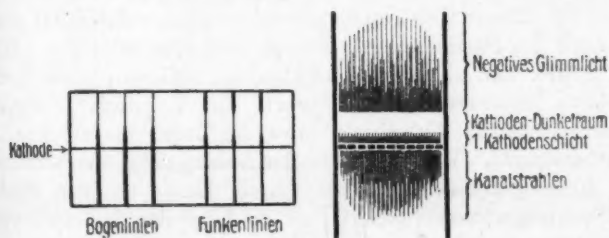


Fig. 3.

Der Unterschied im Verhalten von Bogen- und Funkenlinien ist in Fig. 3 veranschaulicht. Der rechte Teil derselben stellt die Glimmentladung an der Kathode dar. Links ist ein schematisiertes Spektrum gezeichnet, in dem die Breite der Bogen- und Funkenlinien die Intensität derselben in dem zugehörigen Teil des Glimmstroms darstellt.

1) J. Stark, Ann. d. Phys. 55. p. 598. 1918.

Die Bandenspektren des Stickstoffs.

5. *Die Banden des N_2^+ -Moleküls* (die 1. und 2. positive Gruppe nach Deslandres). Als 1. und 2. positive Gruppe hat Deslandres zwei Bandengruppen des Stickstoffs bezeichnet, von denen die erste von etwa λ 7600 bis 5000 reichend im Roten und Gelben liegt. Die zweite umfaßt die blauen und violetten Banden und reicht ungefähr von λ 5300 bis 2800. Sie treten, wie bekannt, in großer Stärke an der positiven geschichteten, sowie ungeschichteten Säule auf. Da sie von langsamen Kathodenstrahlen angeregt werden, so ordnet J. Stark ihnen das unter diesen Bedingungen entstehende N_2^+ -Molekülion als Träger zu.

Nach dieser Auffassung haben also sowohl die erste, wie die zweite positive Bandengruppe denselben Träger, so daß ein Grund, sie als getrennte Spektren anzuführen, nicht mehr besteht.

Immerhin bleibt ein Unterschied in den Bedingungen, unter denen die beiden Gruppen auftreten, bemerkenswert. So hat J. Stark bereits eine Verschiedenheit hinsichtlich der Geschwindigkeit der anregenden Kathodenstrahlen beobachtet. Es tritt nämlich die 1. Gruppe im Anfang der positiven Schicht schon bei kleiner Geschwindigkeit in merklicher Intensität auf, während die Banden der 2. Gruppe noch zurückbleiben. Da von Stark nur okulare Beobachtungen vorliegen, erschienen objektive Messungen wünschenswert. Die 1. positive Schicht hatte bei meinen Aufnahmen etwa die Lage, wie sie Fig. 2 veranschaulicht. Von ihr wurde der Anfang nebst einem Stück des äußeren Dunkelraums von 0,5 cm Länge auf den Spalt des Spektrographen projiziert, und die Lage der Schicht sorgfältig konstant gehalten.

Um die Verteilung der Intensität entlang der positiven Schicht für die zwei Bandengruppen zu bestimmen, wurde für je eine Bande im roten und violetten Teil des Spektrums, nämlich für λ 5804 und 3998 die Verteilung der Schwärzung im Spektrogramm ausgemessen und graphisch dargestellt. Wie Fig. 4 zeigt, tritt die 1. Gruppe, vertreten durch die Bande λ 5804, in der Tat schon früher auf, als die 2. Gruppe, vertreten durch λ 3998.

Ein entsprechender Unterschied findet sich außerdem noch in der 1. Gruppe selber, für die roten und gelben Banden, insofern, als die ersteren wieder noch früher im Spektrogramm

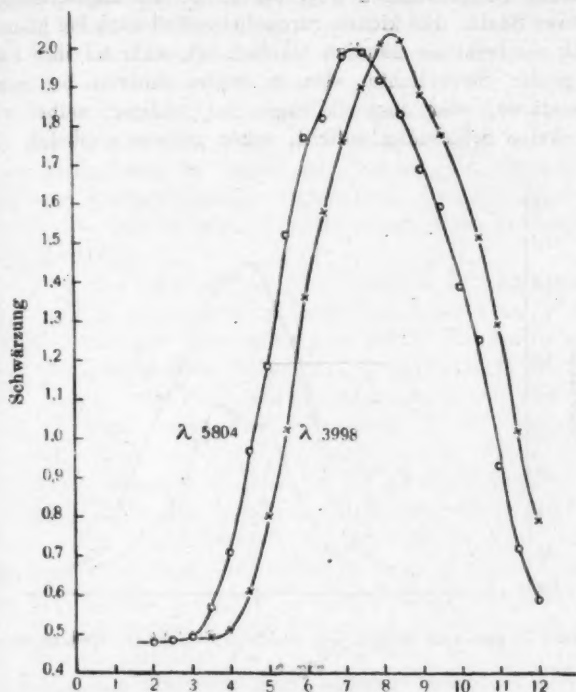
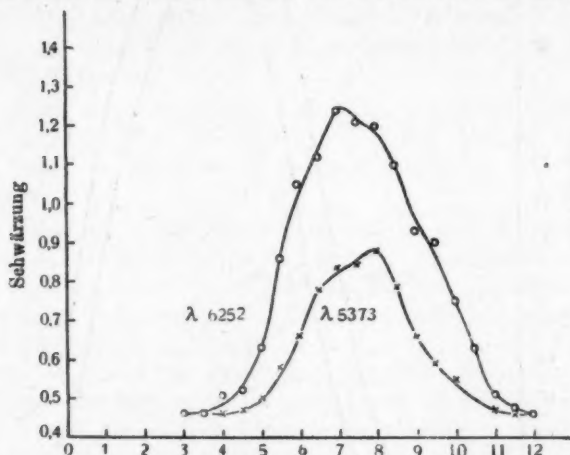


Fig. 4.

erscheinen, als die letzteren (Fig. 5). Man sieht hier, daß die rote Bande $\lambda 6252$ ihr Intensitätsmaximum eher erreicht, als die gelbe $\lambda 5373$.

Zur Deutung dieses verschiedenen Verhaltens der beiden Bandengruppen hat J. Stärk angenommen, daß für die Emission der 1. Gruppe das N_2^+ -Molekülion während der Anlagerung eines negativen Elektrons länger optisch frei sei, als für die 2. Gruppe.

Die vorstehenden Aussagen über die Abhängigkeit der Intensität der 1. und 2. positiven Gruppe von der Geschwindigkeit der sie anregenden Kathodenstrahlen erklärt auch die folgenden Beobachtungen über die Farbe der ungeschichteten positiven Säule. Bei kleiner Stromdichte und auch bei höherem Druck erscheint sie nämlich bläulich rot, während ihre Farbe bei großer Stromdichte, also in weiten Röhren bei großer Stromstärke, oder auch in engen bei mäßiger, selbst wenn noch keine Schichtung auftritt, schön gelbrot erscheint. Die



Abstand in mm vom Beginn der positiven Schicht im Spektrogramm

Fig. 5.

Erklärung ist folgende. Bei großer Stromdichte ist der Spannungsabfall in der Röhre und somit die Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen kleiner, als bei kleiner Stromdichte. Infolgedessen überwiegt die Intensität der rotgelben Banden. Genau so liegen die Verhältnisse in der geschichteten positiven Säule. Im Anfang jeder Schicht überwiegen die langsamen Kathodenstrahlen und mit ihnen die rotgelben Banden, während in späteren Querschnitten unter der Mitwirkung der schnelleren Kathodenstrahlen die blauvioletten stärker sind. Daher haben wir im Anfang jeder Schicht einen rotgelben Saum und einen blauroten bis rosafarbenen Hauptteil (Fig. 2).

Eine weitere Bestätigung dieser Erklärung fand ich bei Aufnahmen des Anodenlichtsaumes unter Bedingungen, die in der davor liegenden ungeschichteten Säule das Auftreten der rotgelben Banden begünstigen. Wie die bläuliche Farbe erwarten ließ, fand sich hier, wo infolge des starken Anodenfalls schnelle Kathodenstrahlen auftreten, ein Überwiegen der Intensität der blauvioletten Banden.

Hinsichtlich der negativen Glimmschicht war zu erwarten, daß die N_2^+ -Banden, wenn auch schwächer als in der positiven Säule, dort zu finden sein würden, da hier ebenfalls langsame Kathodenstrahlen vorkommen. Daß dies in der Tat zutrifft, ist bereits bekannt. Ich konnte diese Vermutung erneut bestätigen.

Über das Auftreten der N_2^+ -Banden in den Kanalstrahlen finden sich in der Literatur widersprechende Angaben. J. Stark und W. Hermann¹⁾ und später noch einmal Hermann²⁾ haben sie in den Kanalstrahlen gefunden, dagegen hat sie R. Seeliger³⁾ nicht beobachtet. Nach meinen Aufnahmen tritt sowohl die erste, als auch die zweite Bandengruppe in den Kanalstrahlen bei großen und kleinen Geschwindigkeiten auf, freilich mit weit geringerer Intensität, als etwa in der positiven Säule oder im negativen Glimmlicht bei gleicher Belichtungsdauer und Stromstärke. Der Grund, weshalb Seeliger sie im Kanalstrahlenspektrum nicht fand, liegt eben in ihrer geringen Intensität und der dadurch bedingten Unterbelichtung seiner Aufnahmen.

Was insbesondere seine Bemerkung anbetrifft, daß „einige der Banden, besonders die bei 4094, 3857 bis 3671, von Kathodenstrahlen überhaupt nicht angeregt zu werden scheinen“, so ist sie wenigstens für λ 4094 unrichtig — die anderen konnte ich nicht nachprüfen, da sie auf meinen Spektrogrammen nicht mehr vorhanden waren —. Jene Bande λ 4094 macht keine Ausnahme hinsichtlich der allgemeinen Bedingungen für das Auftreten positiver Banden. Ich fand sie sowohl in langsamen, als auch in schnellen Kanalstrahlen, ebenso wie im negativen Glimmlicht und in der 1. Kathodenschicht, also bei schnellen und langsamen Kathodenstrahlen.

1) J. Stark und W. Hermann, Physik. Zeitschr. 7. p. 92. 1906.

2) W. Hermann, Physik. Zeitschr. 7. p. 567. 1906.

3) R. Seeliger, Physik. Zeitschr. 16. p. 55. 1915.

Im kondensierten Funken treten, wie bekannt, die N_2^+ -Banden nicht auf. Ebenso konnte ich ihr Fehlen in der positiven Säule der oszillatorischen Entladung in der Kapillare bestätigen. Der Grund hierfür ist die weitgehende Dissoziation der N_2 -Moleküle, infolge hoher Temperatur, in einzelne Atome, beziehungsweise Atomionen.

Ort der Emission		N_2^+ -Banden
Kanalstrahlen	langsame	schwach
	schnelle	schwach
1. Kathodenschicht		schwach
Kathodendunkelraum		
Negatives Glimmlicht		mittelstark
Positive Säule		stark
Anodenlichtsaum		sehr stark

6. *Die Banden des N_2^{++} -Molekülions* (die negative Bandengruppe). — Wie bereits erwähnt wurde, sind die N_2^{++} -Banden nur bei großer Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen zu erwarten, da ihr Träger, das zweiwertige Molekülion, zu seiner Entstehung aus dem N_2 -Molekül durch zweifache Ionisierung große Energie gebraucht. Aus diesem Grunde erblickt sie Stark in den negativen Banden. In Übereinstimmung hiermit steht die bekannte Tatsache, daß sie in der positiven Säule nicht in merklicher oder doch nur in sehr geringer Intensität, wohl aber kräftig in der negativen Glimmschicht vorkommen. Ferner sind sie auch in den Kanalstrahlen beobachtet worden.

Ich konnte alle diese Beobachtungen bestätigen. In etwas größerer Intensität als in der positiven Säule habe ich sie außerdem noch in dem Anodenlichtsaum erhalten.

Ort der Emission		Negative Banden
Kanalstrahlen	langsame	mittelstark
	schnelle	stark
1. Kathodenschicht		stark
Kathodendunkelraum		
Negatives Glimmlicht		
Positive Säule		sehr schwach
Anodenlichtsaum		schwach

7. Die Banden des N-Atoms. — Unter den sogenannten Cyanbanden versteht man die Bandengruppen, deren Hauptkanten bei λ 4606—4216—3883—3590—3360 liegen. Da sie intensiv im Kohlelichtbogen in Luft, in der Cyanflamme und auch in Entladungen in Gasen, die Stickstoff und Kohlenstoff enthalten¹⁾, vorkommen, wurden sie bis vor kurzem dem Cyan zugeordnet. W. Grotrian und C. Runge²⁾ zeigten dann jedoch, daß sie in langen Stickstofflichtbögen auftreten, auch wenn nachweislich weder Cy noch C anwesend war. Sie schreiben diese Banden also dem reinen Stickstoff selbst zu und nicht einer etwaigen Verbindung desselben mit anderen chemischen Elementen.

Der Träger dieser sogenannten Cyanbanden wird von J. Stark in dem neutralen, einatomigen Stickstoffmolekül vermutet. Es treten nämlich die „Cyanbanden“ im Stickstoff bei hoher Temperatur auf (3000°), unter Bedingungen, die eine weitgehende Dissoziation der N_2 -Moleküle in einzelne Atome erwarten lassen, wenn sie nicht wieder sofort Reaktionen mit Sauerstoff oder anderen Gasen eingehen können. Darum sind sie ja stark vorhanden im Kohlelichtbogen, in dem, wie Grotrian und Runge angeben, der Sauerstoff durch den Kohlenstoff gebunden wird, und im Hochspannungslichtbogen zwischen Metallelektroden in reinem Stickstoff bei atmosphärischem Druck. Wenn die Vermutungen über den Träger der Cy-Banden richtig sind, dann sind sie auch bei *kleinem* Druck in der Geißleröhre an der positiven Säule zu erwarten, wenn nur die Stromdichte genügend hoch ist. Sie darf andererseits aber auch nicht so groß gewählt werden, daß Ionisation der einzelnen Atome eintritt.

Ich konnte diese Vermutungen in der Tat bestätigen. Ich erhielt die „Cyanbanden“ nicht in der positiven Säule in der weiten Röhre bei kleiner und großer Stromstärke, auch nicht in der Geißleröhre bei kleiner Stromdichte, dagegen bei mäßiger Stromdichte, wenn die Temperatur zwar hoch war, aber noch nicht derart, daß Bogen- und Funkenlinien intensiv auftreten, die einzelnen N-Atome also schon weitgehend ionisiert werden.

1) H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie. V. Leipzig 1910.

2) W. Grotrian und C. Runge, Physik. Zeitschr. 15. p. 545. 1914.

Die Bedingungen liegen also zwischen denen für das günstigste Auftreten der N_2^+ -Banden und dem der Bogenlinien. Auf diese Weise erhielt ich die Bandenkanten bei λ 4532—4515—4216—4197—4181—4168—4158.

In der negativen Glimmschicht sowie in den Kanalstrahlen treten die N-Banden nach meinen Spektrogrammen nicht in merklicher Intensität auf. Dies Ergebnis ist so zu deuten, daß unter diesen Bedingungen die Zahl der einzelnen N-Atome, soweit sie von dem lichterregenden Stoß der Kathoden- und Kanalstrahlen getroffen werden, klein ist im Verhältnis zur Zahl der N^+ -Atomionen und der N_2^+ -Molekülionen.

Ort der Emission		N-Banden
Kanalstrahlen	{ langsame	unsichtbar
	{ schnelle	"
1. Kathodenschicht	"
Kathodendunkelraum	"
Negatives Glimmlicht	"
Positive Säule, Stromröhre	"
" " Geißleröhre	{ kleine Stromdichte	"
	{ mäßige "	mittelstark
	{ große "	unsichtbar
Lichtbogen bei hohem Druck	stark

8. Die 3. positive Bandengruppe. — Unter dieser Bezeichnung faßte Deslandres eine Anzahl von Banden im ultravioletten Teil des Spektrums, von etwa λ 3010—2050 zusammen, die bis jetzt meist dem elementaren Stickstoff selber zugeschrieben wurden. Allerdings ist diese Zugehörigkeit von verschiedenen Forschern in Zweifel gezogen worden, so von ihrem Entdecker Deslandres selbst, der schon die Möglichkeit aussprach, daß sie einer (N + O)-Verbindung angehören könnten, da sie verschwinden, wenn man den Sauerstoff sorgfältig ausschließt. Ähnliche Ansichten äußern Schniederjost¹⁾, Lewis²⁾ u. a. Die Ergebnisse ihrer Versuche über die Zugehörigkeit der 3. positiven Gruppe sind aber nicht zwingend, da sie an der positiven Säule der Glimmentladung ausgeführt wurden. Aus der Tatsache, daß jene Banden hier bei fehlendem

1) J. Schniederjost, Zeitschr. f. wiss. Phot. 2. p. 265. 1904.

2) P. Lewis, Astrophys. Journ. 20. p. 58. 1904.

Sauerstoff verschwinden, kann man nicht ohne weiteres schließen, daß sie nicht dem Stickstoff angehören. Es wäre nämlich sehr wohl denkbar, daß die 3. positive Gruppe nur unter bestimmten Bedingungen an der positiven Säule erscheint, ähnlich wie ich für die Bogenlinien und die $|N|$ -Banden im vorliegenden gezeigt habe, etwa bei ganz langsamen Kathodenstrahlen, wie sie durch die Anwesenheit des Sauerstoffs, dessen Ionisierungsspannung nur 9,5 Volt beträgt, begünstigt werden. Schließt man diesen aus, so ändert sich in der positiven Säule die Kathodenstrahlengeschwindigkeit und damit also die Versuchsbedingungen. Wollte man also an der positiven Säule in Stickstoff mit verschiedenem Sauerstoffgehalt arbeiten, so hätte man in jedem Falle andere Versuchsbedingungen, und was das Entscheidende ist, man hat kein Maß, keine Kontrolle dieser Änderungen. Ein Vergleich der Ergebnisse wäre also von geringem Wert.

Anders liegen die Verhältnisse bei den Kanalstrahlen. Hier lassen sich die Versuchsbedingungen leicht wiederholen, da nämlich ihre Geschwindigkeit nur vom Kathodenfall abhängig ist. Selbst Beimischungen fremder Gase ändern hieran wenig. Wir haben hier also stets mit großer Annäherung dieselben Bedingungen für das Auftreten der 3. positiven Gruppe, mag man nun in Luft, käuflichem mit Sauerstoff verunreinigtem Stickstoff oder sauerstofffreiem Stickstoff arbeiten.

Schon ein Vergleich von Kanalstrahlenaufnahmen in Luft und käuflichem Stickstoff zeigte einen beträchtlichen Intensitätsunterschied der 3. positiven Gruppe. In der Luft war sie bedeutend stärker entwickelt, als in Bombenstickstoff. Es lag also schon jetzt der Schluß nahe, daß ihr Auftreten an das Vorhandensein von Sauerstoff geknüpft sein dürfte. Diese Vermutung konnte ich in der Tat bestätigen. Es zeigte sich, daß auf Spektrogrammen von Kanalstrahlen, sowohl langsamen, wie schnellen, bei Abwesenheit von Sauerstoff die sogenannte 3. positive Bandengruppe nicht auftrat. Damit ist also endgültig entschieden, daß sie nicht dem reinen Stickstoff selber angehört, sondern einer Sauerstoffverbindung desselben. Welcher Art diese ist, zu untersuchen, lag nicht im Rahmen der vorliegenden Arbeit.

Die Darstellung von sauerstofffreiem Stickstoff war folgende. Ein Voratsgefäß (I), dem man mittels einer durch zwei Glas-

hähne begrenzten Röhre kleine Dosen des Gases entnehmen konnte, stand mit einer Entladungsröhre von 50 cm Länge und 3,5 cm Durchmesser in Verbindung. An diese wiederum war ein Kühlgefäß angeschlossen, das mit Nußkohlestücken beschickt war und in flüssige Luft eintauchte. Vorher war es mittels des Gebläses so weit erhitzt worden, als es die Schmelztemperatur des Glases zuließ, um die adsorbierten Gase, hauptsächlich Wasserdampf und Luft, auszutreiben. An das Kühlgefäß war ein weiteres Vorratsgefäß (II) angeschlossen, das seinerseits mit der Stromröhre in Verbindung stand. Nachdem aus sämtlichen Behältern die Luft durch Wasserstoff verdrängt worden war, konnte mit dem Reinigen der Stromröhre von Sauerstoff begonnen werden. Dies geschah mittels des Sekundärstromes eines großen Induktoriums bei einer Stromstärke von 3—4 Amp. primär, solange, bis die Spektralfarbe des Wasserstoffs längere Zeit rein blieb. Nachdem dies erreicht worden war, wurden sämtliche Gefäße vom Wasserstoff leergepumpt, das Vorratsgefäß I mit Bombenstickstoff gefüllt und das Kühlgefäß in flüssige Luft gebracht. Aus dem Vorratsgefäß I wurden nun einige Dosen des mit Sauerstoff verunreinigten Stickstoffs in die Entladungsröhre übergeführt und hier während etwa 30 Min. der Glimmentladung des Sekundärstromes des schon erwähnten Induktoriums bei einer Stromstärke von 3 Amp. primär ausgesetzt. Infolgedessen verband sich der Sauerstoff teils mit dem noch von der vorhergehenden Füllung vorhandenen Wasserstoff zu Wasser, teils mit dem Stickstoff selber zu NO. Beide Verunreinigungen wurden in dem Kühlgefäß kondensiert. Durch ein angeblasenes Palladiumröhrchen konnten, um die erste Reaktion hauptsächlich stattfinden zu lassen, kleine Mengen Wasserstoff aus einem Bunsenbrenner in die Entladungsröhre eingeführt werden. Der von Sauerstoff befreite Stickstoff wurde dann in das Vorratsgefäß II übergeführt. War dann noch die Stromröhre mittels reinen Stickstoffs von Wasserstoff, der noch von der vorhergehenden Füllung in den Elektroden eingeschlossen war, gereinigt worden, so konnten die eigentlichen Aufnahmen beginnen. Es trat dann in starkem Maße die Selbstevakuierung der Röhre auf, ein Zeichen für die Reinheit des Stickstoffs. Auf diese konnte man übrigens noch aus anderen Anzeichen schließen. Unter

somit gleichen Versuchsbedingungen (Kathodenfall), Stromstärke war bei Betrieb der Röhre mit Luft die positive Säule nicht entwickelt, ganz schwach dagegen in dem sauerstoffarmen Bombenstickstoff, am stärksten in dem gereinigten Stickstoff.

Die Aufnahmen wurden mehrfach sowohl an schnellen, als auch an langsamen Kanalstrahlen mit demselben Ergebnis wiederholt.

9. Übersicht über die Spektren des Stickstoffs.

Ort der Emission	Bogen- linien	Funken- linien	N_2^+ -Banden		N_2^{++} - Banden	N-Ban- den
			rotgelb	blau- violett		
Kanalstrahlen { langsame	stark	schwach	schwach		mtk.	—
{ schnelle .	schwach	stark	"		stark	—
1. Kathodenschicht . . .	stark	mtk.	"		"	—
Kathodendunkelraum . .	schwach	schwach	"		"	—
Negatives Glimmlicht . .	sehr schw.	stark	mittelstark		"	—
Positive Säule						
a) in der Stromröhre						
unge- { Farbe blaurot .	—	—	mtk.	stark	schwach	—
schichtet { " rotgelb .	—	—	stark	mtk.	sehr schw.	—
1. positive rotgelber Saum .	—	—	"	"	"	—
Schicht rosafarb.Inneres	—	—	mtk.	stark	schwach	—
b) in der Kapillare						
gering	—	—	stark		mtk.	—
(Farbe rotgelb)						
mäßig	mtk.	schwach	mittelstark		schwach	mtk.
(Farbe bläulich)						
groß	schwach	stark	—		—	—
(Farbe weißlich)						

10. *Ergebnisse.* — a) Es werden die Bedingungen angegeben, unter denen die Spektren des Stickstoffs auftreten.

b) Das bis jetzt noch wenig bekannte Bogenspektrum des Stickstoffs im sichtbaren Teil des Spektrums wird ausgemessen. Für etwa 38 neue Linien werden die Wellenlängen angegeben.

c) Die Verschiedenheit der Intensitätsverteilung in dem Spektrum des N_2^+ -Moleküls bei verschiedenen Bedingungen wird in objektiver Weise gezeigt.

d) Das Auftreten der N_2^+ -Banden in den Kanalstrahlen wird mit Sicherheit festgestellt.

e) Es wird gezeigt, daß die N-Banden (sog. Cyanbanden) auch im Geißlerrohr bei niedrigem Druck auftreten.

f) Die 3. positive Bandengruppe des Stickstoffs gehört, entgegen der bisherigen Ansicht, nicht dem elementaren Stickstoff an, sondern einer seiner Sauerstoffverbindungen.

Die vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Universität Greifswald fertiggestellt. Ich möchte sie nicht beenden, ohne Herrn Prof. Stark, unter dessen Leitung ich sie ausführte, auch an dieser Stelle meinen Dank für die Ratschläge auszusprechen, mit denen er meine Arbeit gefördert hat.

Greifswald, Physikalisches Institut der Universität,
April 1918.

(Eingegangen 4. Mai 1918.)

**4. Ionisierung verschiedener Elemente und Auftreten ihrer Lichtemission in der positiven Schicht;
von O. Hardtke.**

Um das Spektrum eines einwertigen ein- oder mehratomigen positiven Molekülions eines Gases, z. B. des N_2^+ -Molekülions zu ermitteln, muß man nach Stark¹⁾ zu erreichen suchen, daß die mehratomigen Gasmoleküle zwar einfach ionisiert werden, dabei aber noch nicht eine merkliche chemische Dissoziation erleiden. Diese Forderungen sind nach Stark mit großer Annäherung in der positiven Schicht bei kleiner Stromdichte erfüllt. In ihr nimmt nämlich die Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen von einem kleinen Wert in ihrem Anfang bis zu ihrem Ende zu, bei gleichzeitiger Absorption infolge teilweiser oder völliger Ionisierung der gestoßenen Moleküle, und zwar wird sie auf dieser Strecke größer als die Ionisierungsspannung von mindestens einer Molekülart, die im Gas vertreten ist. Bei kleiner Stromdichte, also kleiner spezifischer elektrischer Leistung, bleibt die Temperatur der nicht an der Strömung beteiligten Moleküle zudem so klein, daß mehratomige Moleküle nicht in merklichem Betrage dissoziiert werden.

Positive Ionen, seien es Atomionen oder mehratomige Molekülionen, sind nun nach J. Stark²⁾ die Träger von charakteristischen Spektren. So gehört z. B. das Serienspektrum des Wasserstoffs dem H^+ -Ion, sein Banden- oder Viellinienspektrum dem H_2^+ -Molekülion, das rote Argonspektrum dem Ar^+ -Atomion an, während die positiven Stickstoffbanden dem N_2^+ -Molekülion, die Quecksilberbogenlinien dem Hg^+ -Atomion zuzurechnen sind. Verbindet man diese Tatsachen mit den Ionisierungsvorgängen in der positiven Schicht, so muß dort

1) J. Stark, Ann. d. Phys. 52. p. 221. 1917.

2) J. Stark, Bericht über die Träger der Spektren der chemischen Elemente. Jahrb. d. Rad. u. Elek. 14. p. 139. 1917.

die Emission des Ions eines Gasmoleküls an der Stelle auftreten, wo die Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen eben zur Ionisierung des Gasmoleküls auszureichen beginnt. In einem Gemisch von Gasen mit verschiedener Ionisierungsspannung beginnt darum die Emission der Spektren der zugehörigen Ionen in der positiven Schicht an verschiedenen Stellen in der Reihenfolge der zugehörigen Ionisierungsspannungen aufzutreten.

Beispielsweise beträgt die Ionisierungsspannung von Quecksilberdampf nach J. Stark¹⁾ 5,3 Volt, nach Newman²⁾ 5 Volt, die von Wasserstoff nach Franck und Hertz³⁾ 11 Volt, nach F. Mayer⁴⁾ 11,5 Volt. In einem Gemisch von Quecksilberdampf und Wasserstoff wird daher in der positiven Schicht, in der Richtung Kathode-Anode, die Lichtemission der Bogenlinien des Quecksilbers eher beginnen, als die der Linien des H_2^+ -Ions, des Viellinienspektrums des Wasserstoffs. Daß dem in der Tat so ist, konnte J. Stark bereits nachweisen.⁵⁾

Bei der Bedeutung, welche die Frage nach den Trägern der Spektren besitzt, erschien es wünschenswert, die obigen Überlegungen und Folgerungen noch an einem weiteren Beispiel zu bestätigen. Dies ist mir in einem besonders lehrreichen Falle gelungen, nämlich gelegentlich spektraler Beobachtungen an der positiven Schicht in Stickstoff, dem etwas Quecksilberdampf und Argon beigemischt war. Die Ionisierungsspannung des Quecksilberdampfes beträgt 5—5,3 Volt, die des Stickstoffs nach Mayer 11,8 Volt, nach Franck u. Hertz 7,5 Volt, und die des Argons nach den beiden letzten Forschern 12 Volt. Es ist demnach auf Grund der obigen Überlegung zu erwarten, daß an der positiven Schicht in dem Gemisch der drei angegebenen Gase in der Richtung Kathode-Anode zuerst die Quecksilberbogenlinien sichtbar werden, daß dann in einem näher zur Anode gelegenen Querschnitt der positiven Schicht die Banden des N_2^+ -Molekülions, also die

1) J. Stark, Bericht über die Ionisierung der chemischen Elemente durch Elektronenstoß. *Jahrb. d. Rad. u. Elek.* 13. p. 424. 1916.

2) F. H. Newman, *Phil. Mag.* 28. p. 753. 1914.

3) J. Franck u. G. Hertz, *Ber. d. Dtsch. Phys. Ges.* 15. p. 34. 1913.

4) F. Mayer, *Ann. d. Phys.* 45. p. 1. 1914.

5) J. Stark, *Ann. d. Phys.* 52. p. 229. 1917.

positiven Stickstoffbanden aufzutreten beginnen, und noch später die Bogenlinien des Argons. Die Richtigkeit dieser Überlegung habe ich in der Tat bestätigen können.

Zur Untersuchung des Gasgemisches wurde eine Röhre verwendet, wie sie J. Stark zur Beobachtung der positiven Schicht in Wasserstoff benutzte. (Fig. 2 der vorhergehenden Arbeit.) Die rechtwinklige Anordnung von Kathode und Anode hat den Zweck, das starke Zurückweichen der positiven Säule vor dem negativen Glimmlicht bei sinkendem Druck, das bei einer coaxialen Anordnung der Elektroden eintritt und zu seiner Vermeidung große Abstände derselben erfordert, zu verhindern. Als Stromquelle diente eine Hochspannungsdynamomaschine von 3500 Volt. Der Abstand des äußersten Saumes der ersten positiven Schicht von der Anode betrug etwa 5 cm. Von ihr wurde mittels eines Zeiß-Tessars $f: 3,5$, $f = 50$ mm, unter Verkleinerung auf die Hälfte, ein Stück von etwa 25 mm Länge, einschließlich eines Teiles des äußeren Dunkelraumes von 5 mm Höhe, auf dem Spalt des Spektrographen abgebildet. Dieser, ein sehr lichtstarker Glasspektrograph, ist schon an anderer Stelle beschrieben worden.¹⁾ Während der Aufnahme verringerte sich der Druck infolge der Selbstevakuations²⁾ der Röhre andauernd. Durch Hinzufügen kleiner Dosen aus dem Vorratsgefäß wurde er jedoch, und mit ihm die Lage der positiven Schicht, sorgfältig konstant gehalten.

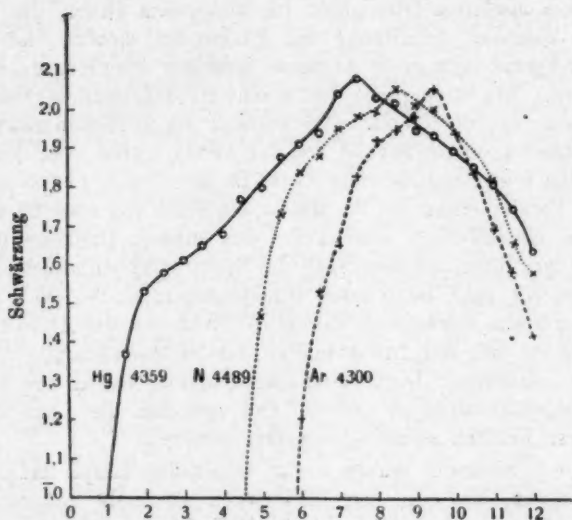
Dem Stickstoff wurde etwas Quecksilberdampf dadurch beigemischt, daß die zur Evakuation dienende rotierende Quecksilberpumpe nach Gaede ohne Zwischenschaltung eines Kühlgefäßes an die Stromröhre angeschlossen war. Aus früheren Aufnahmen ergab sich ferner, daß der käufliche Bombenstickstoff, den ich verwendete, infolge seiner Herstellung aus atmosphärischer Luft, noch etwas Argon beigemischt enthielt, das sich im Laufe der 2 Stunden dauernden Belichtung in der Röhre wohl etwas anreicherte. Die Stromstärke betrug 5 bis 10 Milliampère.

Auf den erhaltenen Spektrogrammen traten nun in der Tat, wie schon der Augenschein zeigte, an Stellen, die dem

1) J. Stark, Ann. d. Phys. 16. p. 493. 1905.

2) E. Riecke, Ann. d. Phys. 15. p. 1003. 1904.

äußereren Dunkelraum und dem Rande der ersten positiven Schicht entsprachen, die Quecksilberbogenlinien λ 4359—4078—4047 auf. Es folgten die positiven Stickstoffbanden, und erst in merklichem Abstände hinter ihnen wurden die intensivsten Linien des roten Argonspektrums sichtbar, so λ 4511—4345—4335—4300—4260—4191—4159. Um diese Reihenfolge in dem Auftreten der drei Spektren auch objektiv wieder-



Abstand in mm vom Beginn der positiven Schicht im Spektrogramm

Fig. 1.

geben zu können, maß ich für drei ungefähr gleich starke Linien, Hg 4359—Ar 4300 und N_2^+ -Bande 4489 die Verteilung der Schwärzung entlang der positiven Schicht. Die Ergebnisse sind in Fig. 1 graphisch dargestellt. Wie hier deutlich zu sehen ist, setzt nicht nur das Auftreten der Linien der drei Gase in der Reihenfolge ihrer Ionisierungsspannungen ein, sondern auch die Höchstwerte ihrer Schwärzungen ordnen sich in dieser Reihenfolge an.

Weiter kann man aus Fig. 1 noch entnehmen, daß die Ionisierungsspannung des zweiatomigen Stickstoffmoleküls zwischen derjenigen des Quecksilber- und des Argonatoms (5 bzw. 12 Volt) liegen muß.

Die vorstehende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Universität Greifswald unter Leitung von Herrn Prof. J. Stark ausgeführt.

Greifswald, Physikalisches Institut der Universität,
April 1918.

(Eingegangen 4. Mai 1918.)

**5. Prüfung der Thomsonschen Theorie der
Thermoelektrizität durch Messungen an Peltier-
wärme, Thermokraft und Thomsonwärme, die
letzteren nach einer neuen Methode;**

von G. Borelius.

§ 1. Gegenwärtiger Stand der Frage nach der Erfüllung der
Thomsonschen Gleichungen.

Die Thomsonsche Theorie der Thermoelektrizität ist, wie bekannt, in den folgenden Gleichungen zwischen Thermokraft e_{12} (pro Grad), Peltierwärme Π_{12} und die Thomsonwärmen σ_1 und σ_2 zweier Metalle enthalten:

$$(1) \quad e_{12} = \frac{d\Pi_{12}}{dt} - \sigma_1 + \sigma_2,$$

die aus dem ersten Hauptsatze der Thermodynamik folgt, und

$$(2) \quad e_{12} = \frac{\Pi_{12}}{T},$$

$$(2') \quad \sigma_1 - \sigma_2 = T \frac{d}{dt} \left(\frac{\Pi_{12}}{T} \right),$$

$$(2'') \quad \sigma_1 - \sigma_2 = T \frac{de_{12}}{dt}.$$

Die drei letzten Gleichungen verbinden die thermoelektrischen Größen zwei und zwei und sind so aufgeschrieben, daß jedes Glied die Dimension Volt/Grad bekommt. Die Gleichung (2) wurde von Thomson¹⁾ unter Voraussetzung, daß die thermoelektrischen Effekte von der Wärmeleitung und die Joulesche Wärmewirkung unabhängig waren, aus dem zweiten Hauptsatze abgeleitet. (2') und (2'') folgen aus (1) und (2).

Die experimentelle Prüfung dieser Gleichungen bekam erhöhtes Interesse, nachdem Boltzmann²⁾ gezeigt hatte,

1) W. Thomson, Proc. Roy. Soc. Edinb. Dec. 1851. Papers I. p. 316.

2) L. Boltzmann, Wiener Ber. 96. p. 1258. 1887.

daß sie gar nicht ohne weiteres aus dem zweiten Hauptsatze folgen, sondern daß nur eine angenäherte Erfüllung derselben gemäß der Ungleichung

$$e - \frac{\Pi}{T} < 2\sqrt{\frac{\lambda_1}{x_1 T}} - 2\sqrt{\frac{\lambda_2}{x_2 T}} \left(\frac{\lambda}{x} = \frac{\text{Wärmeleitfähigkeit}}{\text{Elektrische Leitfähigkeit}} \right)$$

von vornherein zu erwarten ist.

Für die Prüfung der Theorie von Thomson kommt besonders die Gleichung (2) in Betracht, da sie die leichtest gemessenen Größen enthält. Schon früh wurde bei einer gegebenen Temperatur eine weitgehende Proportionalität zwischen Peltierwärme und Thermokraft bei verschiedenen Thermopaaren beobachtet. Auch zeigte es sich an einigen Beispielen, wie e und Π bei derselben Temperatur verschwanden.

Absolute Messungen sind dann nach verschiedenen Methoden ausgeführt von Jahn¹⁾, Battelli²⁾, Cermak³⁾, Beck⁴⁾, Caswell⁵⁾, Oosterhuis⁶⁾, Gottstein⁷⁾ u. a.

Beck findet bei Zimmertemperatur für die sechs Thermopaare Fe-Konstantan, Cu-Konstantan, Cu-Ni, Fe-Ni, Cd-Ni und Zn-Ni eine mittlere Differenz zwischen e und Π/T von nur $0,5 \mu\mu$ Volt/Grad oder etwa 2 Proz. Oosterhuis findet für Fe-Hg bei fünf Temperaturen zwischen 18° und 182° Übereinstimmung innerhalb etwa $0,1 \mu\mu$ Volt/Grad oder weniger als 1 Proz.

Abweichungen, die größer sind als die angegebenen Versuchsfehler, findet nur Cermak. Gemäß seiner Messungen würden bei den Thermopaaren Pb-Konstantan und Cd-Konstantan bei gewöhnlicher Temperatur die Übereinstimmung von e und Π/T ziemlich gut sein; dagegen würden mit steigender Temperatur die Abweichungen immer größer werden und um 400° sogar 30 bzw. 50 Proz. erreichen.

Die Prüfung der übrigen Gleichungen (2') und (2'') haben für die Theorie weniger befriedigende Resultate ergeben. Die

1) H. Jahn, Wied. Ann. **34**. p. 755. 1888.

2) A. Battelli, Rend. Acc. Linc. (4a) **5**. p. 631. 1889.

3) P. Cermak, Jahrb. d. Radioakt. **8**. p. 241. 1911.

4) E. Beck, Vierteljahrschr. d. Naturf. Ges. Zürich **55**. p. 103 u. 470. 1910.

5) A. E. Caswell, Phys. Rev. **33**. p. 379. 1911.

6) E. Oosterhuis, Arch. Néerl. (IIIa) **2**. p. 7. 1912.

7) G. Gottstein, Diss. Freiburg 1913.

experimentellen Schwierigkeiten sind hier erheblich größer. Auch dürfte zu dem ungünstigen Resultate in hohem Grade der Umstand mitgewirkt haben, daß die Prüfung der Thomsonschen Theorie mit den hypothetischen Formeln von Avenarius und Tait eng verknüpft worden sind, während die letzteren jedoch höchstens als in speziellen Fällen gültige Näherungen gelten können.

Die gute Erfüllung der Thomsonschen Theorie, die in einigen Fällen gefunden war, einerseits und die noch in späteren Arbeiten angegebenen großen Abweichungen andererseits machen die Stellung der Theorie zurzeit recht unsicher. Ich habe unter Benutzung neuer Meßmethoden versucht, die Frage ihrer Entscheidung näher zu führen, ob die Thomsonsche Gleichung absolut oder nur angenähert erfüllt ist.

§ 2. Prüfung der Proportionalität zwischen Peltierwärme und Thermokraft.

Zur Prüfung der von der Gleichung (2) geforderten Proportionalität zwischen Peltierwärme und Thermokraft ist die in Fig. 1 skizzierte Anordnung benutzt. Sie ist eine neue Ausführung eines Apparates, dessen Verwendung für kombinierte Messungen an Peltierwärme und Wärmeleitfähigkeit schon früher¹⁾ beschrieben ist. Die neue Ausführung hat sich bei verschiedenen Messungen an Peltierwärme, Thermokraft, Wärme- und Elektrizitätsleitung bei Legierungen sehr gut bewährt.

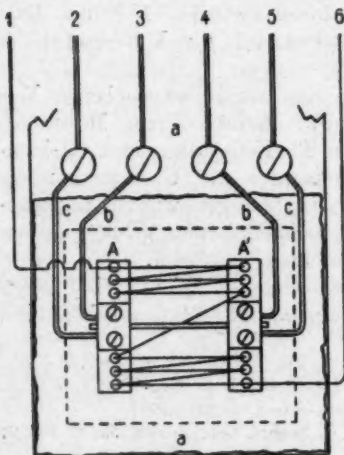


Fig. 1.

Auf einem kräftigen kupfernen Rahmen *aa* ist ein Glimmerblatt befestigt, das zwei kupferne Kalorimeter *A* und *A'* trägt. In den Mitten der Kalorimeter sind die Enden des Meßdrahtes fest-

1) G. Borelius, Ann. d. Phys. 52. p. 398. 1917.

geklemt. Zu jedem Kalorimeter führen weiter ein 0,4 mm-Kupferdraht (*bb*) und ein 1,0 mm-Konstantandraht (*cc*). Die anderen Enden dieser Drähte gehen zu vier, von dem Kupferahmen nur dünn isolierten, somit gut wärmeleitend verbundenen Schrauben, von wo Kupferdrähte weiter nach außen zu Kontaktschrauben bei 2—5 führen. An dünn isolierten Schrauben an den Kalorimetern sitzen weiter sechs nacheinander gekoppelten Thermopaaren Kupfer-Konstantan. Der Rahmen sitzt unten am Deckel eines in der Figur nicht ersichtlichen Messinggefäßes, das bei den hier beschriebenen Messungen in ein Eisbad eingetaucht war.

Zur Messung der *Peltierwärme* wurden konstante Ströme erst über die kupfernen, dann über die Konstantanzuleitungen durch den Meßdraht gesandt. Jedesmal wurde nach etwa 15 Minuten ein Gleichgewichtszustand erreicht, bei dem die Temperaturdifferenz der Kalorimeter an einem zu 1 und 6 angeschlossenen Drehspulgalvanometer beobachtet wird. Um störende irreversible Wärmewirkungen zu eliminieren, muß der Strom jedesmal kommutiert werden. Sind die auf Einheit der Stromstärke reduzierten Endausschläge, wenn der Strom über die Kupferdrähte geht, θ_1 , und, wenn er über Konstantandrahte geht, θ_2 , so ergibt sich die Peltierwärme. Π_1 des untersuchten Drahtes gegen Cu im Verhältnis zur Peltierwärme Π von Konstantan gegen Cu einfach zu

$$\frac{\Pi_1}{\Pi} = \frac{\theta_1}{\theta_1 - \theta_2}.$$

Der so erhaltene Wert von Π_1 ist im allgemeinen von der benutzten Stromstärke völlig unabhängig. Wenn jedoch der Meßdraht einen allzu großen Widerstand hat, wird er in seiner Mitte erwärmt, und es entwickelt sich in den Drahthälften Thomsonwärmen entgegengesetzter Zeichen, die sich zu den Peltierwirkungen addieren. Die so entstandene scheinbare Veränderlichkeit der Peltierwärme mit der Stromstärke geht den Quadraten der Stromstärke gut proportional, und man kann somit aus Messungen mit verschiedenen Strömen leicht durch Extrapolieren auf Null den richtigen Wert finden. Diese Einwirkung gab die Anregung zu der später entwickelten Methode zur Messung des Thomsons Effektes.

Bei der Messung der *Thermokraft* wird der Galvanometer zuerst z. B. zu 2—5 verbunden und mittels eines schwachen

Stromes durch die Thermopaare durch die Peltierwärme eine endlich konstante, dem Strom proportionale Temperaturdifferenz der Kalorimeter hervorgebracht. Um den Galvanometerausschlag von störenden Thermokräften im Kreise frei zu bekommen, wird der Strom zwei oder mehrere Male kommutiert und der Galvanometerausschlag nach genügender Zeit beobachtet. Der mittlere, auf Einheit der Stromstärke reduzierte Ausschlag sei φ_1 . Dann wird der Galvanometer an 3—4 befestigt und dasselbe Verfahren wiederholt. Der Ausschlag sei φ_2 . Man berechnet leicht für die Thermokraft ϵ_1 gegen Cu im Verhältnis zur Thermokraft ϵ zwischen Konstantan und Cu

$$\frac{\epsilon_1}{\epsilon} = \frac{\varphi_1}{\varphi_1 + \varphi_2(1 + \alpha)},$$

wo das Korrektionsglied α davon herrührt, daß die Konstantan-zuleitungen etwas größeren Widerstand haben als die kupfernen. α betrug jedoch höchstens 0,005.

Die Resultate von sieben Messungen werden in der Tab. 1 mitgeteilt. Peltierwärme und Thermokraft werden auf Cu bezogen. Sie sind beide für Konstantan gutdünklich gleich -10000 Einheiten gesetzt. S ist die bei der Messung der Peltierwärme benutzte Stromstärke. $S = 0$ für Nickel und Neusilber gibt an, daß hier aus Messungen bei verschiedenen Stromstärken auf Null extrapoliert ist.

Tabelle 1.

Material	Querschnitt qmm	S Amp.	H	ϵ	Diff.
Fe (rein, Kahlbaum) . .	0,9	0,5 1,0	+ 2371 2366	+ 2369	+ 2 - 3
Cu (technisch)	0,13		0	0	
60 Pd-Pt 40 (Heraeus) .	0,8	0,5	- 150	- 152	- 2
70 Pd-Pt 30 (Heraeus) .	0,8	0,5	248	236	+ 12
70 Sn-Ag 30	1,1	0,5	537	542	- 5
Pt (Merck)	0,27	0,5	853	855	- 2
Nickelin	0,20	0	4417	4413	+ 4
Neusilber	0,43	0	5895	5888	+ 7
Konstantan	0,8		10000	10000	

Quadratisches Mittel ± 6

Die Abweichungen von der Proportionalität sind bei den neun Metallen klein und zeigen nach Zeichen und Größe

durchaus die charakteristische Verteilung zufälliger Beobachtungsfehler.

§ 3. Eine absolute Prüfung der Gleichung $\epsilon = \frac{\Pi}{T}$.

Die Untersuchungen des vorigen Paragraphen geben einen guten Beweis für die Proportionalität von Peltierwärme und Thermokraft. Eine solche vergleichende Messung kann mit bedeutend größerer Genauigkeit durchgeführt werden als eine absolute Prüfung von (2). Aus der Proportionalität folgt nun, daß, wenn die Gleichung in einem einzigen Falle erfüllt ist, sie auch in allen den übrigen erfüllt sein muß. In der Tat zeigen die schon vorhandenen Messungen auf diesem Gebiete, daß der nach meinen Messungen gut konstante Proportionalitätsfaktor zwischen Π und ϵ kein anderer als die absolute Temperatur sein kann. Ich kann jedoch auch aus eigenen Messungen einen direkten Beleg hierfür angeben.

Die Peltierwärme des als Vergleichselement benutzten Thermopaars 0,4 mm . Cu-Draht - 1,0 mm . Konstantandraht wurde bei einer früheren Gelegenheit von A. E. Lindh und mir¹⁾ in der Hauptsache nach der Methode von Battelli bei 20° zu

$$\Pi = 3,00 \mu \text{ Cal/Coul.} = 12,55 \mu \text{ Volt}$$

bestimmt.

Jetzt habe ich dasselbe Thermopaar zwischen 0° und 100° kalibriert und für die Thermokraft als Funktion der Celsiustemperatur die Formel gefunden

$$(3) \quad \epsilon = 4,025 + 0,00969 t - 0,0000148 t^2 \mu \mu \text{ Volt/Grad,}$$

woraus bei 20° $\epsilon = 4,219$ und nach (2) $\Pi = 12,36$.

Die beiden Werte von Π unterscheiden sich nur um etwa 1,5 Proz., die bei solchen Messungen gewöhnliche Grenze der Genauigkeit.

Nach dem Angeführten dürfte die Thomsonsche Gleichung (2) (und damit wohl die ganze Theorie) als praktisch absolut erfüllt angesehen werden können. Die großen Abweichungen, die von Cermak gefunden waren, scheinen mir notwendig auf Unzuverlässigkeit seiner Versuchsmethode zurückzuführen zu sein.

1) G. Borelius u. A. E. Lindh, Ann. d. Phys. 53. p. 97. 1917.

§ 4. Prinzip einer Methode zur Messung des Thomsons Effektes.

Die Methode bezieht sich auf den thermischen Endzustand an einem stromdurchflossenen Drahte unter Zusammenwirkung der Jouleschen und Thomsonschen Wärmewirkungen. Wir betrachten den Fall, daß die Enden des Drahtes bei approximativ derselben konstanten Temperatur gehalten werden.

Nach Erreichen des stationären Zustandes ist, wenn die äußere Wärmeleitung vernachlässigt werden kann, die Summe der durch innere Wärmeleitung, Thomson- und Jouleeffekte jedem Drahtelement zugeführten Wärmemengen gleich Null, d. h.

$$(4) \quad w \frac{d^2 t}{dx^2} - \sigma S \frac{dt}{dx} + m S^2 = 0,$$

wo t die Temperatur, x eine Koordinate in der Längsrichtung des Drahtes, die wir von dem höchsttemperierten Punkte nahe der Mitte des Drahtes aus rechnen wollen, σ der Thomsonkoeffizient, S die Stromstärke, m und w der elektrische Widerstand und die thermische Leitfähigkeit der Längeneinheit des Drahtes sind.

Da der Thomsons Effekt nur einen sehr kleinen Einfluß auf die Temperaturverteilung am Drahte haben kann, können wir in den von der Thomsonwärme herrührenden Gliedern die Werte für dt/dx oder t einsetzen, die sich ohne Berücksichtigung des Thomsons Effektes ergeben oder

$$(5) \quad \frac{dt}{dx} = -\frac{m S^2 x}{w} \quad \text{und} \quad t = -\frac{m S^2 x^2}{2w},$$

da für $x = 0$ auch $\frac{dt}{dx} = 0$ und $t = 0$ sein soll.

Eine erste Integration gibt dann

$$(6) \quad w \frac{dt}{dx} = -\frac{\sigma m S^3 x^2}{2w} - m S^2 x,$$

eine zweite

$$(7) \quad t = -\frac{\sigma m S^3 x^3}{6w^2} - \frac{m S^2 x^2}{2w}.$$

Durch die Thomsonwärme wird das Temperaturmaximum von der Mitte des 21 cm langen Drahtes um den Betrag δ nach der Seite der positiven Thomsonwirkung verschoben.

Bezeichnen wir dieses Drahtende mit 1, das entgegengesetzte mit 2, so ist somit nach (7)

$$(8) \quad \left\{ \begin{array}{l} t_1 = -\frac{\sigma m S^2 (l - \delta)^2}{6 w^2} - \frac{m S^2 (l - \delta)^2}{2 w} \\ \text{und} \\ t_2 = +\frac{\sigma m S^2 (l + \delta)^2}{6 w^2} - \frac{m S^2 (l + \delta)^2}{2 w} \end{array} \right.$$

Sind die Drahtenden an zwei Kalorimetern befestigt, die ihrerseits mit einer gleichtemperierten Umhüllung gut wärmeleitend verbunden sind, bekommen diese Kalorimeter mit der Umhüllung die verhältnismäßig kleinen Temperaturdifferenzen $-T_1$ und $-T_2$. Ist die Wärmeableitung von jedem Kalorimeter pro Grad Temperaturdifferenz mit der Umgebung W , so bekommen wir mit Hilfe von (6)

$$(9) \quad \left\{ \begin{array}{l} T_1 = \frac{w}{W} \left(\frac{dt}{dx} \right)_1 = -\frac{\sigma m S^2 (l - \delta)^2}{2 w} - m S^2 (l - \delta), \\ T_2 = \frac{w}{W} \left(\frac{dt}{dx} \right)_2 = +\frac{\sigma m S^2 (l + \delta)^2}{2 w} - m S^2 (l + \delta). \end{array} \right.$$

Aus der Gleichung

$$t_1 + T_1 = t_2 + T_2$$

folgt dann nach Vernachlässigung von δ bei der Seite von l

$$(10) \quad \delta = \frac{\sigma S^2 l^2}{6 w} \left(1 + \frac{w}{lW} \right)$$

und aus (8) und (10) mit derselben Annäherung

$$(11) \quad t_2 - t_1 = \frac{4}{3} \frac{\sigma S}{W + \frac{w}{l}} \cdot \frac{m S^2 l^2}{2 w}.$$

Für die Temperaturdifferenz Θ der Drahtmitte gegen die Umhüllung bekommen wir, da wir von der Wirkung der Thomsonwärme, die hier nur einen ganz kleinen prozentischen Fehler geben kann, absehen, nach (5) und (9)

$$(12) \quad \Theta = t_1 + T_1 = t_2 + T_2 = \frac{m S^2 l^2}{2 w} \left(1 + 2 \frac{w}{lW} \right).$$

Die Kombination von (11) und (12) gibt zuletzt

$$(13) \quad \sigma = \frac{3}{4} \frac{(t_2 - t_1) \left(W + \frac{w}{l} \right) \left(1 + 2 \frac{w}{lW} \right)}{\Theta S},$$

ein Ausdruck, der experimentell bestimmbare Größen enthält.

§ 5. Die experimentelle Anordnung zur Messung des Thomsoneffektes.

Die Hauptzüge des Apparates, mit dem ich den Thomsoneffekt nach der angegebenen Methode gemessen habe, mag mit Hilfe der Fig. 2 beschrieben werden.

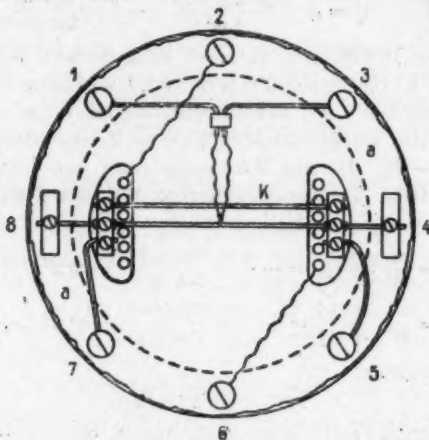


Fig. 2.

Die inneren Anordnungen sind in einem dickwandigen Messinggefäß (in der Figur nicht ersichtlich) enthalten. Am Deckel des Gefäßes sitzt der kupferne Zylinderring *aa*. Durch den Ring gehen dünn isoliert acht kupferne Zäpfen, die die Schrauben 1—8 mit acht am Deckel befindlichen Kontaktschrauben verbinden und die durch Leitung im Ringe alle eine gleiche Temperatur bekommen. Die Kalorimeter sind an einem am Zylinderring befestigten Glimmerblatte montiert. Sie sind aus Kupfer. Die Temperaturdifferenzen zwischen ihnen ($t_2 - t_1$) werden durch sechs nacheinander gekoppelten, an kleinen isolierten Schrauben befestigten Thermopaaren Kupfer-Konstantan gemessen. Aus der Figur ersieht man nur deren nach 2 und 6 gehende Enden.

Der untersuchte Draht wird den Kalorimetern dünn isoliert angedrückt und seine Enden sind mit 4 und 8 in Kontakt. Die Temperatur der Drahtmitte wird durch das Thermo-

paar 1—3 aus feinsten Neusilber und Manganindrähten gemessen. Diese dünnen Drähte waren an zwei dickere Kupferdrähte angelötet, so daß das ganze Thermopaar leicht aus dem Apparate herausgenommen und kalibriert werden konnte.

Zur Messung der mit jedem neuen Meßdrahte variierenden Wärmeableitung

$$\left(W + \frac{w}{t}\right)$$

von den Kalorimetern dient die in dem Kupfer-Konstantan-Kupferkreis 5—K—7 durch einen Strom entwickelten und nach den früheren Messungen mir bekannte Peltierwärme. Dadurch, daß die eine Kupferleitung bei (5) etwas länger als die andere (bei 7) gemacht wird, kann eine bei der Verfertigung des Apparates unvermeidliche Assymetrie der Wärmeableitung von den beiden Kalorimetern größtenteils kompensiert werden.

Die nötigen Nebenapparate sind ein Stromkreis mit einem guten Amperemeter und ein Stromwender, der zu 4—8 oder 5—7 angesetzt wird, und ein Galvanometerkreis mit thermokraftfreiem Stromwender bei 2—6 oder 1—3 angeschlossen.

Die zur Berechnung von σ nach (18) nötigen Größen werden folgendermaßen ermittelt:

1. Ein Strom S_1 über 4—8 ruft an dem an 2—6 angeschlossenen Galvanometer einen von der Thomsonwirkung herrührenden, mit S_1^2 proportionalen Ausschlag A_1 hervor. Dann bekommen wir die für 1 Amp. geltende Temperaturdifferenz der Kalorimeter

$$(14) \quad t_2 - t_1 = \frac{1}{\alpha} \frac{A_1}{S_1^2},$$

wo α die Empfindlichkeit des Galvanometers ist. A muß durch Kommutieren des Stromes von störenden Joulewirkungen und bei dem vorliegenden Apparate noch durch Messungen bei mindestens zwei Stromstärken von einer kleinen, der Stromstärke proportionalen Störung der an den Schrauben 4 und 8 entwickelten Peltierwärme gesondert werden.

2. Auf dem immerfort an 2—6 angeschlossenen Galvanometer gibt ein ziemlich schwacher Strom S_2 über 5—7 wegen der entwickelten Peltierwärme Π den Ausschlag A_2 , woraus die Wärmeableitung

$$(15) \quad W + \frac{w}{t} = \frac{\alpha \Pi S_2}{A_2}$$

erhalten wird.

II, die Peltierwärme Cu-Konstantan, berechnet sich gemäß (2) aus der empirischen Formel (3) für die Thermokraft e , α verschwindet aus dem Ausdrucke (13) und braucht daher nicht bestimmt zu werden.

3. Die von der Stromstärke eins an der Drahtmitte hervorgebrachte Temperaturerhöhung Θ bekommen wir aus der Kenntnis der Stromstärke S_0 über 4—8, den Ausschlag A_0 und die Empfindlichkeit β des zu 1—3 angeschlossenen Galvanometers. Es ist

$$(16) \quad \Theta = \frac{A_0}{\beta S_0^2}.$$

4. Die immer kleine Größe w/lW kann mit hinreichender Genauigkeit aus der Gleichung (15) berechnet werden, nachdem der Apparat mit einem Drahte bekannter Wärmeleitung kalibriert worden ist.

5. Die 8,7 mm langen Zuleitungsstücken des Meßdrahtes geben eine ebensolche Thomsonwirkung wie das 47,6 mm lange Drahtstück zwischen den Kalorimetern, jedoch von entgegengesetzten Zeichen. Daraus erhellt, daß der Ausdruck (13) mit dem Faktor

$$\frac{47,6^2 + 8,7^2}{47,6^2} = 1,088$$

zu multiplizieren ist.

§ 6. Resultate einiger Messungen der Thomsonwärme.

Die bis jetzt vorliegenden Messungen sind bei Zimmertemperatur ausgeführt worden. Wir nehmen als Beispiel eine Messung an einem 1 mm starken Konstantandrahte. Hier war der Galvanometerausschlag für die größte benutzte Stromstärke von 2 Amp. etwa 25 Skalenmillimeter bei einer Temperaturerhöhung der Drahtmitte von 20° . Der Galvanometer gab einen Ausschlag von nahe 40 Skalenmillimetern für jedes als Peltierwärme zugeführte Mikrowatt. Die Korrektionsgröße w/lW betrug 0,012. Die Zeit, in welcher die schließliche Temperatur der Kalorimeter praktisch erreicht war, war hier wie bei den übrigen Messungen etwa 15 Minuten.

Die Resultate der Messungen an sechs Drähten mit stark variierenden Thomseffekten sind in der Tab. 2 enthalten. Unter diesen sind auch die bei den früheren Messungen als Vergleichsdrähte benutzten Konstantan- und Kupferdrähte.

Der Konstantandraht wurde zu drei verschiedenen Gelegenheiten bei recht variierten Zuständen des Apparates gemessen. Zur Prüfung der Gleichung (2'') sind die Differenzen der Thomsonkoeffizienten der übrigen Drähte gegen den des Kupfers, der als der kleinste mit der größten absoluten Genauigkeit bestimmt ist, berechnet. Diese Differenzen, mit der absoluten Temperatur dividiert, sind dann mit den Temperaturderivaten der Thermokraft (de/dt) zu vergleichen. de/dt wird für Kupfer-Konstantan aus (3) berechnet. Für die übrigen Thermopaare ist ihre Bestimmung etwas weniger scharf, indem die Thermokraft gegen Cu bei zwei oder mehreren Temperaturen (meist 13° und 37°) nach der früher beschriebenen Methode im Verhältnis zur Thermokraft Cu-Konstantan gemessen wurde, woraus de/dt immer für 25° berechnet ist.

Tabelle 2.

Material	Durchmesser mm	Mittlere Temperatur	σ	$\frac{\sigma - \sigma_{Cu}}{T}$	$\left(\frac{de}{dt}\right)_{Cu}$
			10 ⁻⁶ Volt	10 ⁻⁶ Volt	
			Grad	Grad	
Konstantan	1,0	25°	-25,6	-90,4	-89,8
		17°	-25,5	91,8	92,0
		19,5°	-24,9	89,0	91,3
Nickelin	0,8	31°	-17,14	60,1	62,8
Neusilber	0,8	23°	-10,45	39,2	37,9
Klavierdraht	0,63	28°	- 7,7	29,6	26,5
Cu (technisch)	0,4	21°	+ 1,2		
Cd (Merck)	0,56	27°	+ 9,1	+ 26,3	+ 25,6

Die Thomsonsche Gleichung (2'') ist überall innerhalb den Versuchsfehlern erfüllt. Die Messungen am Konstantandraht zeigen, daß mit der vorliegenden Methode eine Genauigkeit bis auf ein Paar Prozent gut erreichbar ist. Daß die prozentischen Abweichungen in den übrigen Fällen größer ist, erklärt sich teils daraus, daß hier der wahrscheinliche Fehler von de/dt etwa zwei der benutzten Einheiten erreicht, teils ist es auch bei der Messung der Thomsonwärme an den dünneren Drähten schwer, die Temperaturerhöhung der Drahtmitte genau zu messen. Sie fällt leicht etwas zu klein aus, wodurch ein zu großer Absolutwert des Thomsonkoeffizienten erhalten wird.

Zusammenfassung.

1. Eine für vergleichende Messungen an Peltierwärme Π und Thermokraft e geeignete Anordnung wird beschrieben.
2. An neun Drähten wird eine sehr strenge Proportionalität von Π und e experimentell nachgewiesen.
3. Die Erfüllung der Gleichung

$$e = \frac{\Pi}{T}$$

für alle Kombinationen dieser Drähte folgt dann aus ihrer Erfüllung an einem untersuchten Beispiel.

4. Eine auf dem Gleichgewichtszustand an einem stromdurchflossenen Drahte gegründete Methode zur Messung des Thomsoneffektes wird im Prinzip entwickelt und eine geeignete Meßanordnung beschrieben.

5. Die Thomsonkoeffizienten σ und die Temperaturderivaten der Thermokräfte gegen Cu werden an sechs Drähten gemessen und eine gute Übereinstimmung mit der Gleichung

$$\frac{\sigma_1 - \sigma_2}{T} = \frac{de}{dt}$$

erhalten.

Lund, Phys. Inst. d. Univers., April 1918.

(Eingegangen 27. April 1918.)

w.

II

io-

arer

om-

des

ge-

tur-

nten

ung